



Étude de phénomènes de commutation de résistance de films minces de Li_xCoO_2

van Huy Mai

► To cite this version:

van Huy Mai. Étude de phénomènes de commutation de résistance de films minces de Li_xCoO_2 . Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2014. Français. NNT : 2014PA112115 . tel-01164971

HAL Id: tel-01164971

<https://theses.hal.science/tel-01164971>

Submitted on 18 Jun 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE : STITS

Laboratoire de *Génie Electrique de Paris*
Institut d'Electronique Fondamentale

DISCIPLINE PHYSIQUE

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue le 03 juillet 2014

par

Van Huy MAI

Étude de phénomènes de commutation de résistance
de films minces de Li_xCoO_2

Composition du jury :

Président du jury :

Mme Agnès BARTHELEMY

Professeur (Paris Sud)

Rapporteurs :

Mme Marie-Paule BESLAND

Directeur de Recherche (CNRS)

Mr Jacques COUSTY

Directeur de Recherche (CEA Saclay)

Mr Raphaël SALOT

Ingénieur de Recherche (LITEN/CEA Grenoble)

Examineurs :

Mr Pierre-Antoine ALBOUY

Directeur de Recherche (CNRS)

Membres invités :

Mr Olivier SCHNEEGANS

Chargé de Recherche Hdr (CNRS)

Directeur de thèse :

Mr Philippe LECOEUR

Professeur (Paris Sud)

Co-directeur de thèse :

REMERCIEMENTS

J'exprime tout d'abord toute ma reconnaissance à Olivier SCHNEEGANS (Laboratoire de Génie Electrique de Paris, LGEP), qui a dirigé mon travail durant ces trois années. Ses encouragements, sa patience et son soutien dans les moments difficiles, m'ont permis d'avancer sans faiblir. J'adresse également tous mes remerciements à Philippe LECOEUR (Institut d'Electronique Fondamentale, IEF), qui a co-dirigé ma thèse. Ses conseils m'ont été précieux.

Je tiens ici à remercier du fond du cœur Alec MORADPOUR (Laboratoire de Physique des Solides, LPS), qui est malheureusement décédé au cours de ma 3^{ème} année de thèse. Il m'a encadré de manière très étroite pendant les deux premières années. Sa vision scientifique à long terme, sa façon de réfléchir et de collaborer sont pour moi un exemple à suivre, que je garderai en mémoire jusqu'à la fin de ma vie. Je garderai aussi en souvenir, les innombrables discussions scientifiques que nous avons eues à la cafette du LPS.

Je remercie aussi tout spécialement Mme Marie-Paule BESLAND (IMN de Nantes) et M. Jacques COUSTY (CEA de Saclay) du vif intérêt qu'ils ont porté à mon travail, et d'avoir accepté d'en être rapporteurs. Je remercie également Mme Agnès BARTHELEMY (UMPhy CNRS-Thalès), M. Raphaël SALOT (LITEN-CEA de Grenoble) et M. Pierre-Antoine ALBOUY (LPS), d'avoir accepté avec spontanéité de faire partie de mon jury.

À l'IEF, je remercie particulièrement Thomas MAROUTIAN pour ses conseils et corrections du manuscrit, ainsi que pour les mesures par XRD ; je remercie aussi beaucoup Guillaume AGNUS, Pascal AUBERT, et François PESTY qui ont m'aidé dans la préparation des échantillons et des dépôts d'électrodes, ainsi que pour leurs discussions et conseils.

Au LPS, je tiens également à remercier très chaleureusement Pascale AUBAN-SENZIER pour les très nombreux dépôts d'électrodes d'or par évaporation ; un très grand merci aussi à Kang WANG, Pierre-Antoine ALBOUY, Zhizhong LI, Katia MARCH pour leur aide dans les mesures électriques, par XRD et TEM, ainsi que Claude PASQUIER et Marcelo ROZENBERG, pour leurs connaissances et leur grande disponibilité pour discuter, et leur aide en vue de la publication des résultats.

Au LGEP, je remercie beaucoup David ALAMARGUY pour ses analyses par XPS, ainsi que Frédéric HOUZÉ et Pascal CHRÉTIEN pour leurs conseils, dans la préparation des conférences, ainsi que pour leurs connaissances de l'AFM à pointe conductrice.

Je suis extrêmement reconnaissant à Raphaël SALOT pour l'élaboration des films par pulvérisation, ainsi qu'à Ioannis GIAPINTZAKIS et Efthymios SVOUKIS (Université de Chypre) pour les films obtenus par ablation laser et pour leurs analyses par XRD, et aussi à Christos LIOUTAS et Aikaterina BREZA (Université de Thessaloniki, Grèce), pour leurs analyses par TEM.

J'adresse également un grand merci à Sylvain FRANGER et Alexandre REVCOLEVSCHI (ICMMO) qui ont m'aidé, de par leurs connaissances, sur le comportement physico-chimique des matériaux d'intercalation.

Je tiens également à remercier chaleureusement François JOMARD (GeMAC), pour ses analyses par SIMS.

Enfin, je suis heureux de remercier mes camarades (Aymeric, Kevin, ...), Emmanuel BLANC, ainsi que plus généralement tous les membres du laboratoire et étudiants, trop nombreux pour être cités. J'en conserverai un excellent souvenir, grâce à l'ambiance de travail agréable qu'ils ont su établir.

SOMMAIRE DE LA THÈSE

INTRODUCTION	5
CHAPITRE I : Bibliographie : Propriétés de Li_xCoO_2 – Mémoires non volatiles	7
CHAPITRE II : Caractérisations et modifications de films de Li_xCoO_2	47
CHAPITRE III : Recherche des mécanismes impliqués dans les modifications de résistivité des films de Li_xCoO_2	105
CHAPITRE IV : Premiers résultats sur l'applicabilité potentielle des films de Li_xCoO_2 aux mémoires résistives et memristors	135
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	157

INTRODUCTION

La mémoire Flash, développée commercialement à partir de 1988, est célèbre dans le domaine des mémoires non volatiles ; elle est actuellement extrêmement utilisée pour le stockage des données numériques dans presque tout type d'appareil électronique nomade (ordinateur portable, caméscope, téléphone mobile, tablette, ...). Pour dépasser ses limites actuelles (densité d'informations, rapidité d'accès, endurance), un grand nombre de recherches se développent, explorant notamment le concept de mémoire résistive (Re-RAM), qui repose sur la commutation entre deux états de résistance (ou plus) via l'application d'une tension.

Les mémoires Re-RAM dont la variation de résistance dépend de réactions électrochimiques sont potentiellement de bonnes candidates ; les mécanismes d'oxydo-réduction impliqués, cependant encore assez peu connus, sont souvent de type filamentaire, mettant dans ce cas en jeu des migrations de cations d'éléments métalliques (provenant des électrodes, par exemple en Ag ou Cu), ou de lacunes d'oxygène (par exemple dans TiO_x , TaO_x , WO_x , HfO_x ...). Ce caractère filamentaire rend difficilement atteignable la miniaturisation extrême, à l'échelle nanométrique.

Dans le but de dépasser cette limitation, une classe de matériaux différente –matériaux d'intercalation utilisés dans le domaine du stockage d'énergie- est explorée. L'objectif de cette thèse est d'approfondir l'étude des phénomènes de commutation de résistance récemment observés sur des films de Li_xCoO_2 , au travers d'une meilleure compréhension des mécanismes sous-jacents, afin de pouvoir ultérieurement examiner plus précisément l'applicabilité potentielle de ces films aux mémoires Re-RAM. Ces travaux sont réalisés dans le cadre d'une collaboration réunissant plusieurs laboratoires : le LGEP (Laboratoire de Génie Electrique de Paris), l'IEF (Institut d'Electronique Fondamentale), le LPS (Laboratoire de Physique des Solides), l'ICMMO (Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay), le LITEN/CEA de Grenoble et l'Université de Chypre.

Ce document se subdivise en quatre chapitres. Dans le premier, les principales propriétés, structurales et électriques, de Li_xCoO_2 seront rappelées, ainsi que les premiers résultats de commutation de résistance observés peu avant ma thèse. L'état de l'art sera présenté sur les principales mémoires non volatiles qui existent actuellement (mémoire Flash, PC-RAM, M-RAM), ainsi que plus particulièrement, les recherches actuelles sur les mémoires "électrochimiques", dont la résistance dépend de l'oxydo-réduction des matériaux utilisés.

Dans le deuxième chapitre, nous caractériserons, par plusieurs techniques, les propriétés structurales et électriques, à l'échelle nanométrique, de films de Li_xCoO_2 élaborés par deux méthodes (pulvérisation cathodique rf, et ablation laser) sur plusieurs types de substrats (Si dopé, Au, Pt et Al_2O_3). Pour des films déposés par pulvérisation sur substrat de Si notamment, nous observerons l'influence très importante d'un recuit sur l'évolution de leurs propriétés électriques et déterminerons une température optimale de recuit, vis-à-vis de leur conductivité en surface et de leur modifiabilité, par application d'une tension pointe AFM conductrice/film.

Le troisième chapitre, qui correspond au cœur de mes travaux, porte sur la recherche des mécanismes électrochimiques à l'origine des modifications dans les deux configurations suivantes : contact nanométrique pointe AFM conductrice/film, et contact micrométrique électrode/film/électrode. Dans la première configuration, nous déterminerons les réactions électrochimiques impliquées. Dans la deuxième, nous proposerons un mécanisme radicalement différent du précédent, corroboré par plusieurs résultats convergents.

Dans le quatrième chapitre enfin, nous exposerons les premiers résultats prometteurs observés, relatifs à l'applicabilité potentielle de ces films aux mémoires Re-RAM, ainsi qu'aux circuits neuromorphiques (états multiples de résistance et phénomènes d'additivité).

CHAPITRE 1

BIBLIOGRAPHIE : PROPRIÉTÉS DE Li_xCoO_2

-

MÉMOIRES NON VOLATILES

SOMMAIRE

INTRODUCTION	11
1. PROPRIÉTÉS DE Li_xCoO_2 ET ÉTUDES RÉALISÉES AVANT LA THÈSE	13
1.1. Propriétés structurales et électriques de Li_xCoO_2	14
1.1.1 Structure cristalline de Li_xCoO_2	14
1.1.2 Propriétés électriques de Li_xCoO_2	17
1.2. Études réalisées avant la thèse, au LGEP.....	20
1.2.1 Études de Na_xCoO_2 , sous forme monocristalline	20
1.2.2 Études de Li_xCoO_2 , sous forme de films polycristallins.....	21
2. LES MÉMOIRES NON VOLATILES	24
2.1. Introduction	24
2.2. Les mémoires Flash	26
2.3. Les mémoires Fe-RAM, M-RAM et PC-RAM	27
2.4. Bilan sur les mémoires Flash, Fe-RAM, M-RAM et PC-RAM	29
3. MÉMOIRES RÉSISTIVES (RE-RAM) : COMMUTATIONS DUES À DES RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION.....	31
3.1. Polarités de commutation	31
3.2. Processus électrochimiques généraux à l'origine des commutations de résistance.....	32
3.3. Classifications des mécanismes électrochimiques de commutation.....	33
3.3.1 Classification proposée par Sawa et Akinaga	34
3.3.2 Classification proposée par Waser	36
3.4. Miniaturisation : mécanisme filamentaire vs mécanisme homogène.....	41
4. CONCLUSIONS	42
5. REFERENCES	43

INTRODUCTION

Ce premier chapitre comporte trois parties. Dans la première, un rappel des propriétés structurales et électriques des oxydes de cobalt et de lithium nous permettra de disposer d'informations utiles pour les chapitres suivants. En particulier, nous mentionnerons l'évolution très importante de la conductivité électrique de ces matériaux, en fonction de la stœchiométrie x des films de Li_xCoO_2 . D'autre part, les premières études de ce matériau, sous forme de films minces, ont débuté au LGEP à partir de 2010, dans l'optique du stockage d'information à haute densité. Les résultats de ces études seront détaillés. En particulier, la possibilité de moduler localement la conductivité de surface par une pointe CP-AFM avait été démontrée, ainsi que la transition brutale de résistance d'empilements électrode/film/électrode, ce qui a marqué le début des investigations sur l'applicabilité potentielle de cette classe de matériaux aux mémoires résistives Re-RAM.

Dans la deuxième partie, nous présenterons l'état de l'art sur les principales mémoires non volatiles qui existent actuellement : la mémoire Flash, ainsi d'autres types de mémoires dont l'information est stockée sous forme de résistance variable, telles que les mémoires à changement de phase (PC-RAM) et les mémoires magnétiques (M-RAM), et citerons leurs principales caractéristiques.

Enfin, dans une troisième partie, nous aborderons plus en détail les recherches actuelles sur les mémoires "électrochimiques", dont la résistance dépend de l'oxydo-réduction des matériaux utilisés. Ces dernières mémoires sont souvent classées suivant les mécanismes à l'origine de ces modifications électrochimiques. La possibilité de réduction de taille des cellules, paramètre très important pour la densité de stockage d'information, sera également abordée.

1. PROPRIÉTÉS DE Li_xCoO_2 ET ÉTUDES RÉALISÉES AVANT LA THÈSE

Li_xCoO_2 a commencé à être étudié dès le début des années 1980, dans le domaine du stockage d'énergie, en tant que matériau d'électrode positive de batteries secondaires au lithium. En effet, la tension de circuit ouvert $\text{Li}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$ est relativement élevée [**TERR98**] (comme illustré sur la figure 1.1), atteignant aisément 4 Volts, soit deux fois plus que d'autres matériaux tels que le Li_xTiS_2 [**MIZU81**]. Actuellement, l'utilisation de Li_xCoO_2 est extrêmement répandue dans les batteries rechargeables au lithium, utilisées comme principale source d'énergie des appareils électroniques portables actuels (téléphones mobiles, ordinateurs portables, caméscope, etc...). Les principales propriétés de ce matériau sont résumées dans les sections suivantes, avec une attention particulière pour les propriétés de conductivité électrique, qui nous intéresseront plus particulièrement dans un autre domaine, celui du stockage d'information.

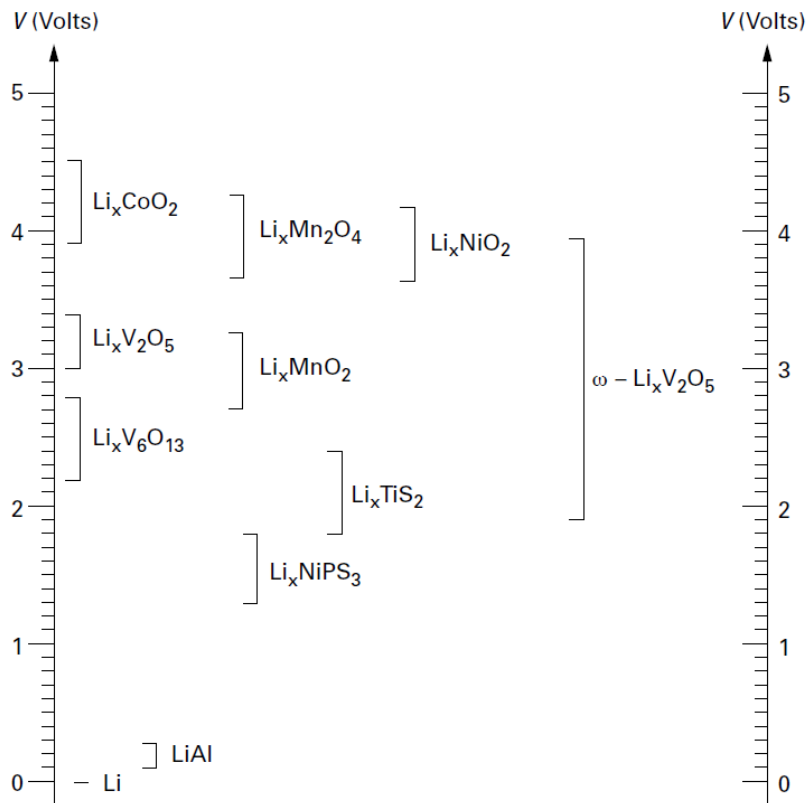


Figure 1.1 : Potentiel de différents matériaux de transition utilisés comme électrode positive (E vs. Li^+/Li), d'après [**TERR98**] et [**TINT08**].

1.1. Propriétés structurales et électriques de Li_xCoO_2

1.1.1 Structure cristalline de Li_xCoO_2

LiCoO_2 possède deux structures cristallines : HT- LiCoO_2 (HT : High Temperature), et LT- LiCoO_2 (Low Temperature). HT- LiCoO_2 , souvent synthétisé à haute température ($\geq 600^\circ\text{C}$), possède une structure lamellaire appartenant au groupe d'espace $\text{R}\bar{3}\text{m}$, que l'on peut représenter par une maille hexagonale. LT- LiCoO_2 , souvent synthétisé à plus basse température ($400\text{-}600^\circ\text{C}$), possède une structure cubique de type spinelle, appartenant au groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ [ROSS93, ANTO04]. La différenciation de ces deux phases est cependant délicate par diffraction des rayons X (XRD), car les deux types de diagramme sont très proches [KANG99]. Le comportement électrochimique est cependant très différent : la réversibilité des cycles de charge/décharge est nettement meilleure en faveur de la phase HT- LiCoO_2 [GARC95].

La structure de l'oxyde de cobalt et de lithium HT- LiCoO_2 peut être représentée par une maille hexagonale, avec une alternance de plans d'oxyde de cobalt et d'ions Li^+ [SHAO03], comme illustré par la figure 1.2 ci-après. Les feuillets CoO_2 , dans lesquels les liaisons Co-O sont fortes, forment une structure hôte rigide [LEVA01].

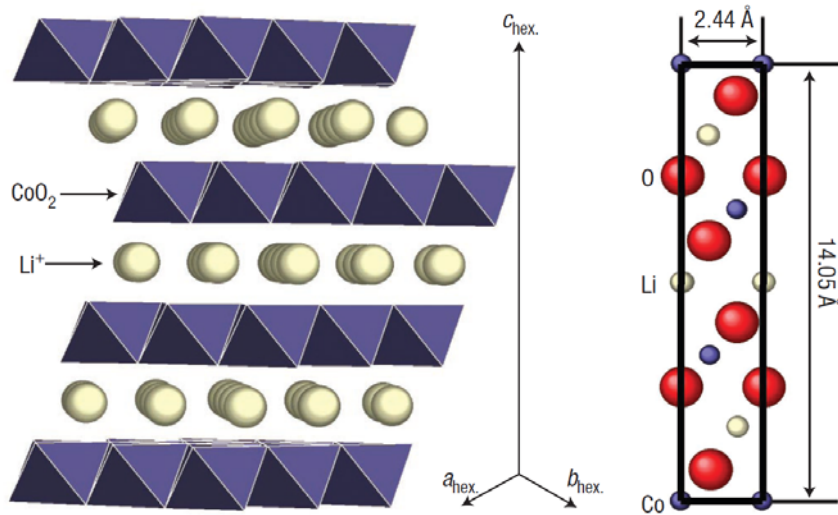


Figure 1.2 : Schéma de la structure cristalline de HT- LiCoO_2 , d'après [SHAO03]. Les paramètres de maille sont $a_{\text{hex}} = b_{\text{hex}} = 2.8138 \text{ \AA}$ and $c_{\text{hex}} = 14.0516 \text{ \AA}$.

L'évolution, en fonction de la stœchiométrie x de Li_xCoO_2 , des paramètres de maille tels que c en particulier, a été rapportées dans la littérature (figure 1.3) par plusieurs équipes [MOLE89, GARC97]. Concernant HT- Li_xCoO_2 , J. Molenda et al ont montré l'évolution des paramètres de maille a et c : lorsque x diminue, le paramètre a diminue rapidement (pour x variant de 1.0 à 0.8), puis reste constant. Le paramètre c augmente progressivement pour x variant de 1.0 à 0.2. Ce résultat est confirmé par Ménétrier et al, comme le montre le tableau 1.1 extrait de [MENE99]. Comme on peut également le voir sur la figure 1.3b, le paramètre c de la phase HT- Li_xCoO_2 , est toujours supérieur à 1.400 nm, alors que pour la phase LT- Li_xCoO_2 , le paramètre c reste constant, inférieur à 1.390 nm.

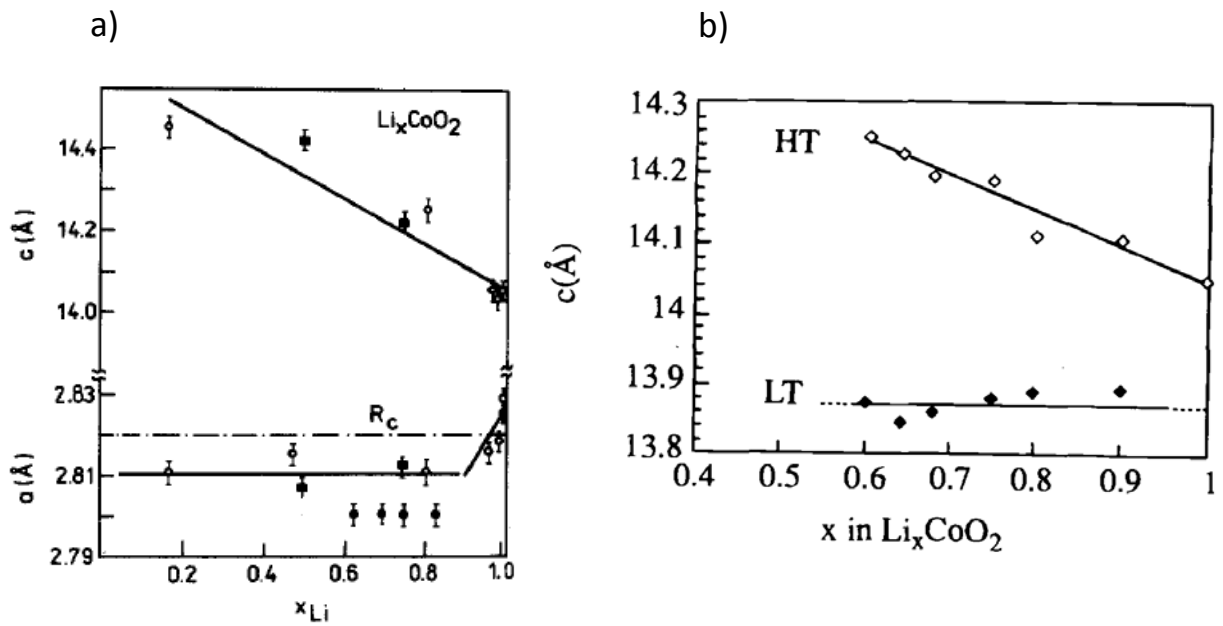


Figure 1.3 : Evolution des paramètres de maille en fonction de x , rapportée dans la littérature ; a) paramètres a et c , d'après [MOLE89], b) évolution du paramètre c d'après [GARC97], pour les deux phases LT et HT de Li_xCoO_2 .

x de Li_xCoO_2	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	c/a
1.00	2.8155	14.049	4.99
0.98	2.815	14.051	4.99
0.94	2.813	14.056	4.99
0.75	2.810	14.193	5.05
0.70	2.811	14.196	5.05
0.60	2.810	14.287	5.08

Tableau 1.1 : Evolution des paramètres a , c et du rapport c/a de Li_xCoO_2 en fonction de x , d'après [MENE99]

A partir de le tableau 1.1, le graphe ci-après (figure 1.4) permet de mieux voir l'évolution du paramètre c pour x appartenant à l'intervalle $[0.6 ; 1.0]$.

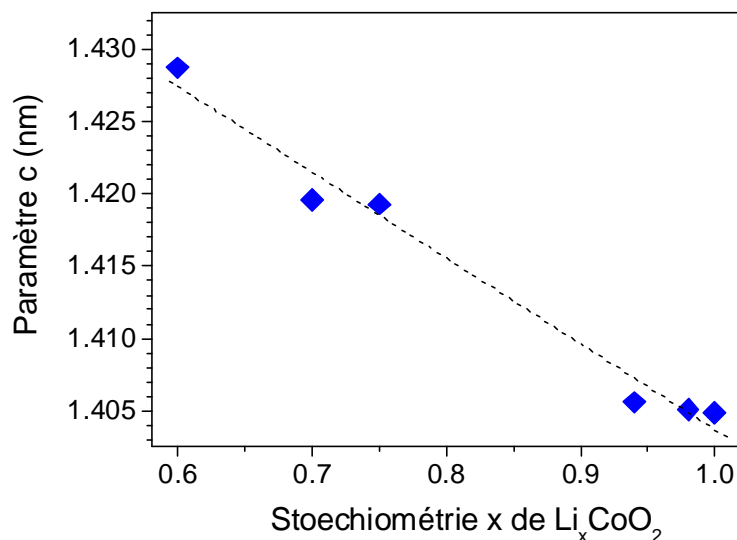


Figure 1.4 : Évolution de c en fonction de x , d'après [MENE99].

Ces résultats précédents ont principalement été obtenus sur des poudres. Dans le cas de dépôts de films minces sur des substrats, l'orientation des films dépend de plusieurs paramètres, notamment de la méthode d'élaboration. Plusieurs méthodes de dépôt des couches minces Li_xCoO_2 existent, les plus couramment utilisées sont l'ablation laser (PLD : Pulsed Laser Deposition) et la pulvérisation cathodique radio-fréquence (RF-Sputtering), qui seront décrites plus en détail dans le chapitre 2.

Les films déposés par PLD sur des substrats de quartz croissent souvent avec une orientation préférentielle selon l'axe c (axe c perpendiculaire au plan du film), sauf pour des épaisseurs de films dépassant 200 nm, où l'orientation préférentielle est perdue [IRIY01]. Sur des substrats de silicium dopé, Bouwman et al ont observé une croissance des films selon l'axe c par la méthode PLD, alors que l'élaboration par pulvérisation radio-fréquence conduisait à une croissance, avec un axe c dans le plan des films [BOUW02], comme illustré par la figure 1.5 suivante.

D'autre part, des analyses par diffraction des rayons X révèlent que les films déposés par pulvérisation radio fréquence à température ambiante sont amorphes et présentent une faible efficacité électrochimique.

Il est donc nécessaire d'effectuer un traitement thermique post-dépôt (typiquement un recuit à 500°C pendant 1h sous atmosphère oxydante, à l'air) pour cristalliser correctement les films et obtenir les performances électrochimiques souhaitées [TINT08] dans le domaine du stockage d'énergie.

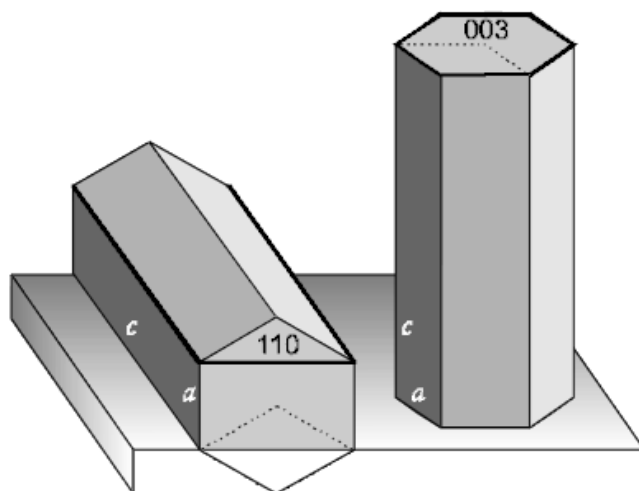


Figure 1.5 : Représentation schématique des orientations préférentielles des films de Li_xCoO_2 élaborés par 2 méthodes : pulvérisation radio-fréquence (à gauche), et par PLD (à droite), d'après [BOUW02].

1.1.2 Propriétés électriques de Li_xCoO_2

En 1980, Goodenough et al ont démontré la capacité de Li_xCoO_2 à intercaler/désintercaler réversiblement les ions lithium du matériau [MIZU81]. Les années suivantes ont été marquées par le développement d'études sur les propriétés électriques de Li_xCoO_2 , dans le but d'améliorer les cyclages de charge/décharge des batteries à base de Li_xCoO_2 .

Les études de Molenda et al montrent la dépendance de la conductivité électrique en fonction de la température. Comme illustré sur la figure 1.6a, à la température ambiante (300K), la conductivité augmente quand le paramètre x diminue [MOLE89]. D'autre part, le comportement électrique de Li_xCoO_2 change, passant d'un état semiconducteur pour $x \geq 0.97$ à un état métallique pour $x \leq 0.8$.

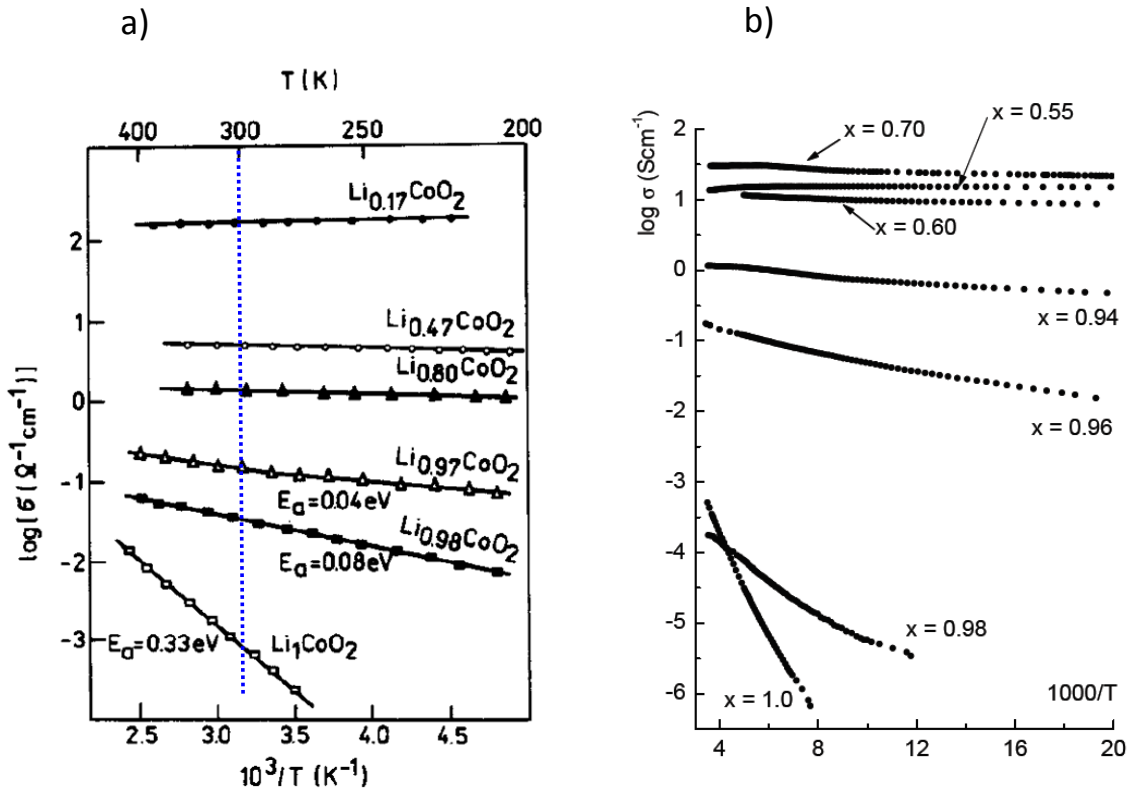


Figure 1.6 : Variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour diverses stœchiométries x de Li_xCoO_2 , a) pour x dans l'intervalle [0.17 – 1.0], d'après [MOLE89], et b) pour x dans l'intervalle [0.55 – 1.0], d'après [MENE99].

Ce changement de comportement (semi-conducteur pour $x \geq 0.94$, métallique pour $x \leq 0.75$) a également été confirmé par Ménétrier et al [MENE99]. La figure 1.6b illustre la variation, en fonction de la température, du logarithme de la conductivité électrique pour $0.55 \leq x \leq 1.0$. A partir des données de conductivité de la figure 1.6b, nous avons tracé l'évolution de la conductivité de Li_xCoO_2 en fonction de x à la température ambiante : la figure 1.7 illustre bien la variation très brutale de celle-ci sur une plage restreinte de x [0.8 – 1.0], sur plus de 5 ordres de grandeur.

L'existence de *deux* phases très similaires (toutes deux hexagonales), pour $0.75 \leq x \leq 0.93$, a été mise en évidence par Reimers et al en 1992 [REIM92]. La phase $x=0.75$ possède un caractère métallique, alors que l'autre ($x=0.93$) a un comportement semi-conducteur [MENE99]. Par désintercalation d'ions Li^+ , la transition de $x=0.93$ à $x=0.75$ est ainsi réalisée par l'évolution continue des *proportions* des deux phases.

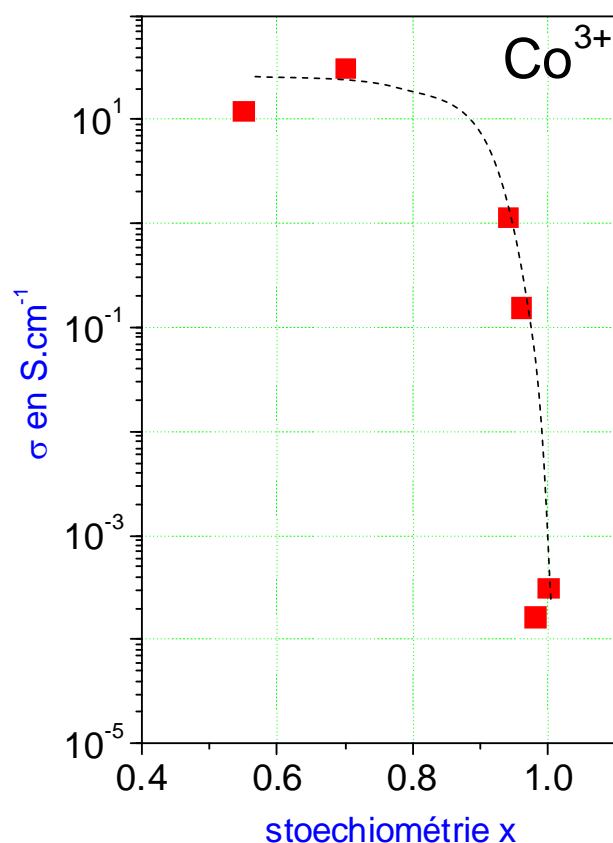


Figure 1.7 : Évolution de la conductivité, à température ambiante, en fonction de la stœchiométrie x de Li_xCoO_2 , à partir des données de [MENE99].

Conclusion sur les propriétés cristallines et électriques de Li_xCoO_2 : pour les applications dans le domaine des batteries rechargeables, les cycles de charge/décharge montrent qu'il y a intercalation/désintercalation réversible d'ions Li^+ dans Li_xCoO_2 . De plus, cette variation de x ainsi induite, qui correspond à une modification du degré d'oxydation de Co, se traduit par une très grande évolution de la conductivité de ce matériau, sur plus de 5 ordres de grandeur. D'autre part, l'élaboration de Li_xCoO_2 sous forme de films est bien connue. C'est la raison pour laquelle le LGEP s'était orienté vers ce matériau (après Na_xCoO_2), avec comme objectif le stockage d'information à haute densité.

1.2. Études réalisées avant la thèse, au LGEP

1.2.1 Études de Na_xCoO_2 , sous forme monocristalline

Le LGEP, en collaboration avec le Laboratoire de Physique des Solides (LPS) et l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO) avait d'abord entrepris l'étude de certains oxydes à valence mixte, sous forme de solides monocristallins, tels que Na_xCoO_2 . Les premiers résultats se sont avérés très prometteurs. Avec une pointe AFM conductrice, une tension substrat/pointe de quelques volts est appliquée pendant que la pointe balaye la surface en contact, comme illustré par le schéma 1.8a, puis une tension plus faible (typiquement 1V) permet de lire les modifications éventuelles précédemment réalisées (le dispositif expérimental sera détaillé davantage dans le 2^e chapitre). Il a ainsi été observé que la conductivité locale du matériau est modifiée par des tensions de $\pm 2.5\text{V}$ (figure 1.8b), et ce *réversiblement*, en fonction de la tension appliquée [SCHN07].

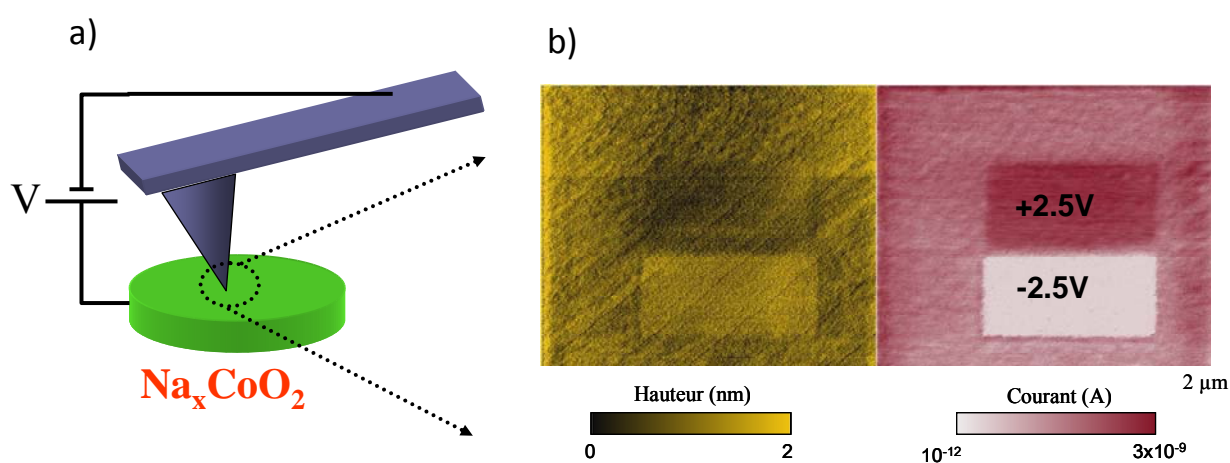


Figure 1.8 : a) Schéma de principe des modifications. b) images topographique et électrique (tension d'acquisition : +1V) de zones précédemment modifiées par l'application de +2.5V (zone devenue plus conductrice, en rouge foncé) et -2.5V (zone devenue isolante, en blanc).

A partir de ces observations, il devenait possible de songer à l'application potentielle au stockage d'information, par application d'impulsions positives ou négatives, comme illustré par la figure 1.9.

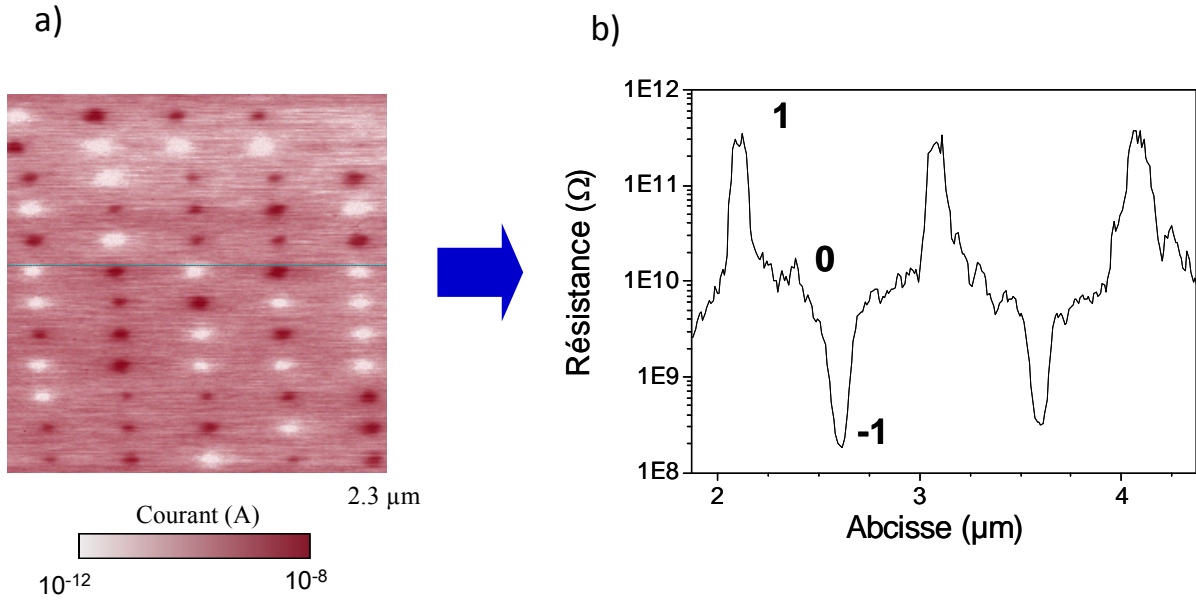


Figure 1.9 : a) Image électrique résultant de l'application d'impulsions (aléatoires) de +3/-4V (5ms) pendant le balayage de la pointe sur la surface. b) profil d'une ligne de l'image électrique, illustrant la possibilité de stockage sur au moins trois niveaux de résistance (codage ternaire), d'après [MORA11].

1.2.2 Études de Li_xCoO_2 , sous forme de films polycristallins

Après cela, les études se sont orientées vers les oxydes à valence mixte, sous forme de *couches minces*, moins délicates à élaborer, et plus adaptées en vue d'applications potentielles. La collaboration LGEP-LPS-ICMMO s'est donc élargie au LITEN/CEA de Grenoble et à l'Université de Chypre en 2010, qui possèdent une compétence reconnue dans l'élaboration, suivant divers procédés, de films minces de Li_xCoO_2 .

Avec une pointe AFM conductrice, il a été montré que la conductivité peut être modulée de la même manière que Na_xCoO_2 , bien que les tensions à appliquer (dans les mêmes conditions expérimentales) soient un peu supérieures. Un exemple de résultat est montré en figure 1.10.

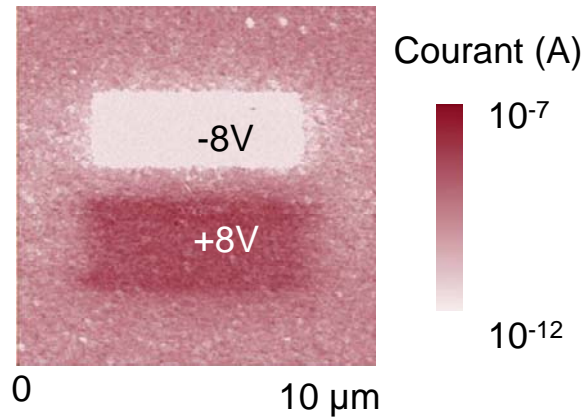


Figure 1.10 : Image électrique (tension d'acquisition : +1V) de zones précédemment modifiées par l'application de +8V (zone devenue plus conductrice, en rouge foncé) et -8V (zone devenue isolante, en blanc).

A partir de ces résultats prometteurs, les expériences suivantes ont consisté à observer d'éventuelles modifications dans une autre configuration : des empilements $\text{Au}/\text{Li}_x\text{CoO}_2/\text{Si}$ dopé. Et en effet, des commutations réversibles de résistance ont été observées en appliquant des rampes de tension. On commute vers une basse résistance pour des tensions {substrat/électrode supérieure} négatives, puis de nouveau vers une haute résistance pour des tensions positives. Le rapport entre les résistances $R_{\text{OFF}} / R_{\text{ON}}$ (R_{OFF} : haute résistance, R_{ON} : basse résistance) atteint un facteur supérieur à 10^4 , comme illustré par la figure 1.11.

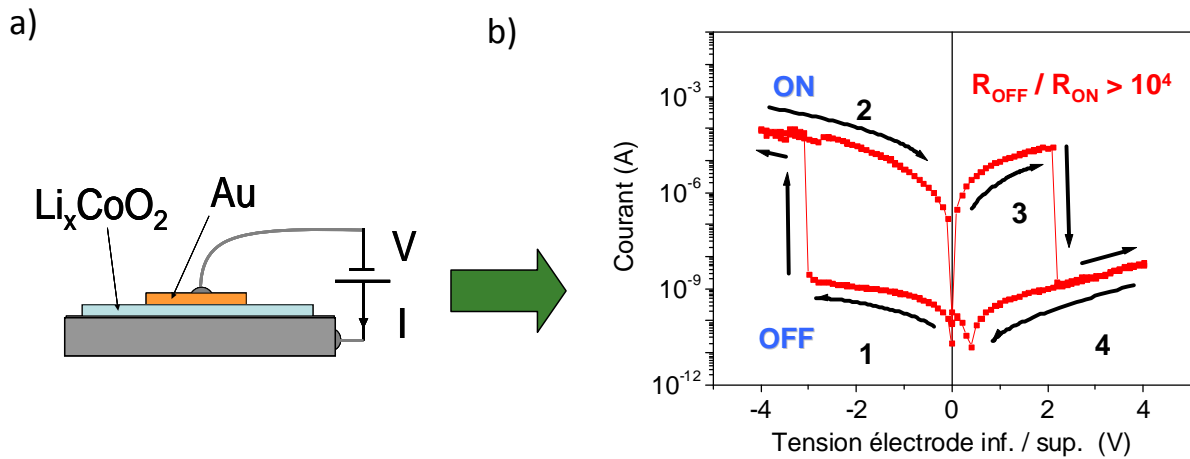


Figure 1.11 : a) Schéma du montage b) caractéristiques I-V du dispositif incluant un film mince de Li_xCoO_2 (balayage du potentiel: $0 \rightarrow -4\text{V} \rightarrow +4\text{V} \rightarrow 0$, env 0.1V.s^{-1}). Une commutation brutale d'un état R_{OFF} (haute résistance) vers un état de basse résistance (R_{ON}) apparaît à environ -3V. Une commutation inverse apparaît ensuite autour de +2.5V ($R_{\text{ON}} \rightarrow R_{\text{OFF}}$).

De plus, de manière très étonnante, les modifications vont en sens inverse entre les deux situations suivantes : pointe CP-AFM et empilements submillimétriques $\text{M}/\text{Li}_x\text{CoO}_2/\text{M}$, comme le montre la figure ci-dessous.

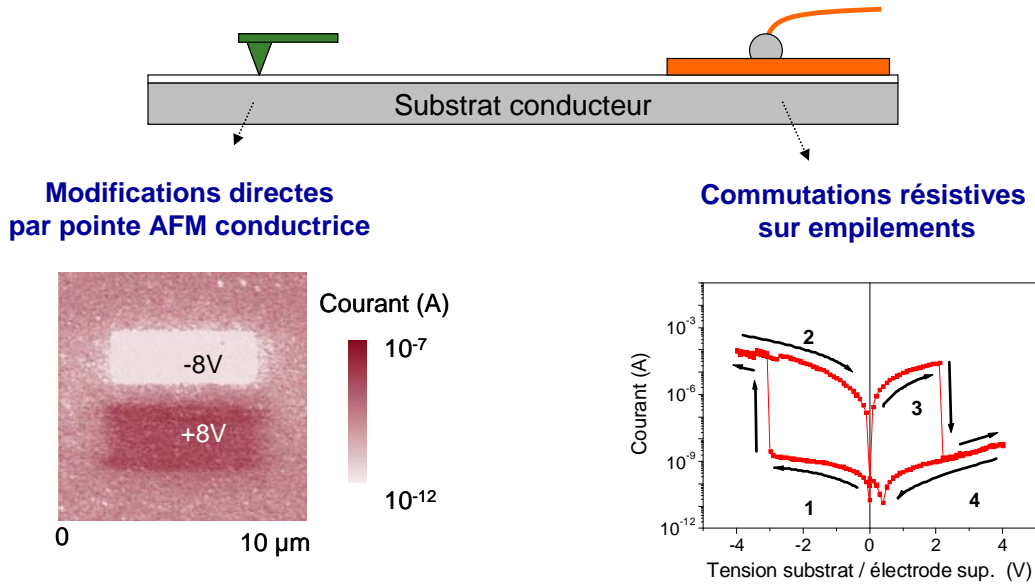


Figure 1.12: À gauche : une tension négative rend la surface plus isolante ; à droite : une tension négative entraîne une commutation de résistance $R_{\text{OFF}} \rightarrow R_{\text{ON}}$.

Ces résultats obtenus avant la thèse ont permis de faire le point sur les objectifs des travaux de la thèse actuelle : il s'agit de comprendre le mécanisme de commutation dans les deux précédentes situations, et de commencer à étudier l'applicabilité potentielle des films de Li_xCoO_2 aux mémoires résistives Re-RAM. Dans les parties suivantes, les diverses mémoires non volatiles existantes seront abordées, puis plus particulièrement les mémoires dont la résistance dépend de l'oxydo-réduction des matériaux impliqués.

2. LES MÉMOIRES NON VOLATILES

2.1. Introduction

Le stockage à haute densité s'est développé sous forme matricielle ("barreaux croisés") à partir des années 1960. Les mémoires RAM (Random Access Memory) sont typiquement utilisées pour le stockage des données, les mémoires ROM (Read Only Memory) étant plutôt réservées pour le stockage des instructions.

Les RAM elles-mêmes, peuvent être subdivisées en deux catégories : les RAM volatiles, qui doivent être rafraîchies toutes les fractions de seconde. Les SRAM (Static RAM) et les DRAM entrent dans cette catégorie. Les DRAM permettent une densité de stockage plus importante que les SRAM, qui elles, sont cependant d'accès plus rapide [W12-607].

Les mémoires non volatiles (NVM), apparues plus récemment, ont l'avantage conséquent de pouvoir conserver les informations, pendant un grand laps de temps (10 ans ou plus) après mise hors tension. Différents types de mémoires NVM se sont développées, comme illustré par le schéma ci-après (figure 1.13). Citons par exemple la mémoire Flash (Flash RAM), la mémoire Ferroélectrique (FeRAM). Les mémoires dont l'information est stockée sous forme de résistance (Re-RAM) regroupent (dans certaines classifications) les mémoires magnétiques (MRAM), ou encore les mémoires à changement de phase (PC-RAM), et surtout les mémoires dont la résistance dépend de réactions d'oxydo-réduction (Redox-RAM). Cette liste n'est cependant pas exhaustive, et ne donne qu'un aperçu des nombreux types de mémoires, sur lesquelles les recherches se penchent actuellement.

En termes de performances, les 4 paramètres les plus importants à considérer sont :

- La rapidité d'écriture / lecture ;
- L'endurance (le nombre d'écritures / effaçages) ;
- La densité (liée à la taille minimale des cellules) ;
- L'énergie à fournir pour l'écriture.

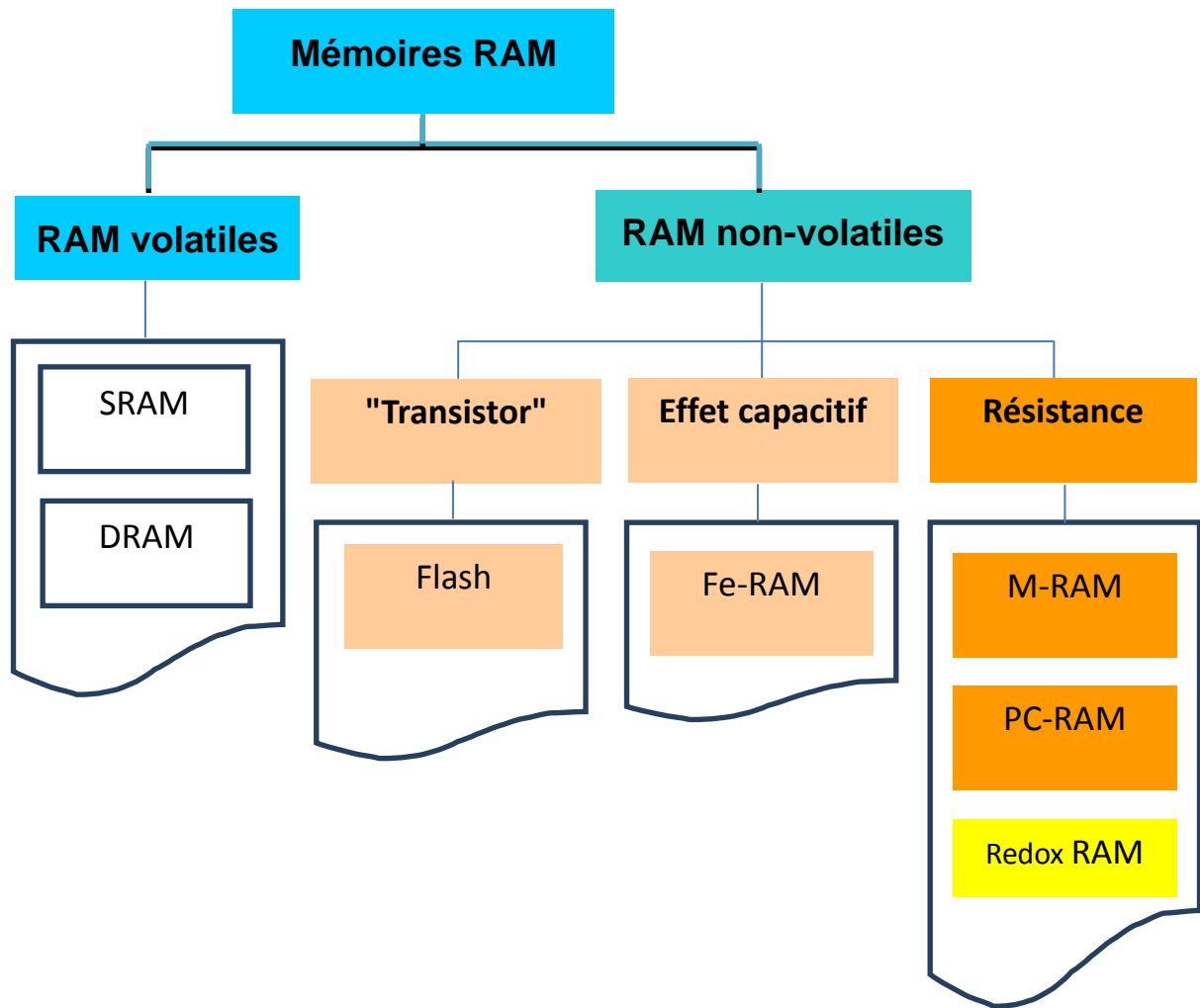


Figure 1.13 : Schéma simplifié, de quelques types de mémoires, extrait de [WA12-607].

Après un bref rappel des caractéristiques principales des mémoires Flash, FeRAM, M-RAM et PC-RAM, nous aborderons les Redox-RAM (qui seront dénommées Re-RAM dans la suite, par souci de simplification).

2.2. Les mémoires Flash

Le principe général de fonctionnement [WA12-624] est illustré par la figure 1.14. Pour l'opération de lecture de l'information (0 ou 1), le courant drain-source dépend de la présence (ou non) d'électrons dans une zone isolée, appelée grille flottante. Si des électrons sont stockés dans cette grille, le courant sera plus faible. L'opération d'écriture consiste au transfert d'électrons vers la grille (ou inversement), via une tension appliquée (plus importante) sur la grille de contrôle (V_{CG}), par rapport à V_{BULK} .

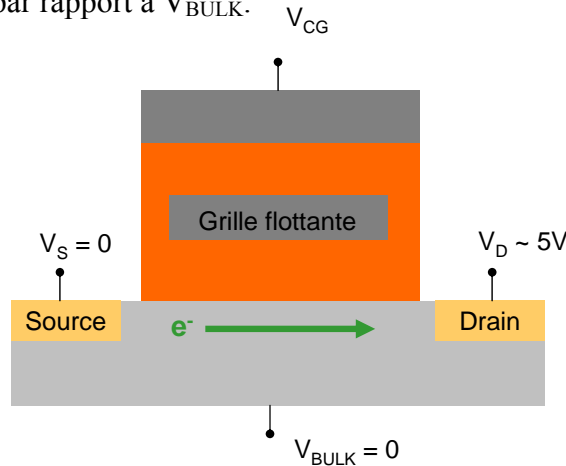


Figure 1.14 : Schéma simplifié de fonctionnement d'une mémoire Flash [WA12.624].

Les mémoires Flash, qui sont apparues en 1988, sont très intéressantes pour nombre d'applications, dont la plus connue est sans doute le stockage de données sur clés USB. En termes de performances, la vitesse d'écriture est de l'ordre de grandeur de $100\ \mu\text{s}$, l'endurance se situant dans l'intervalle 10^4 - 10^5 cycles. La taille actuelle des cellules est de l'ordre de $90\ \text{nm}$, bien que des recherches soient parvenues à atteindre une taille de $20\ \text{nm}$ [WEB12] (l'endurance est alors dégradée). Le stockage en trois dimensions est aussi une voie actuellement très activement étudiée [WEB13].

La vitesse d'écriture et la densité sont les principales limitations des mémoires Flash. Pour pallier ces limitations, plusieurs autres types de mémoires non volatiles font l'objet de recherches, comme les mémoires Fe-RAM, M-RAM et PC-RAM très succinctement abordées ci-après.

2.3. Les mémoires Fe-RAM, M-RAM et PC-RAM

Les mémoires Fe-RAM :

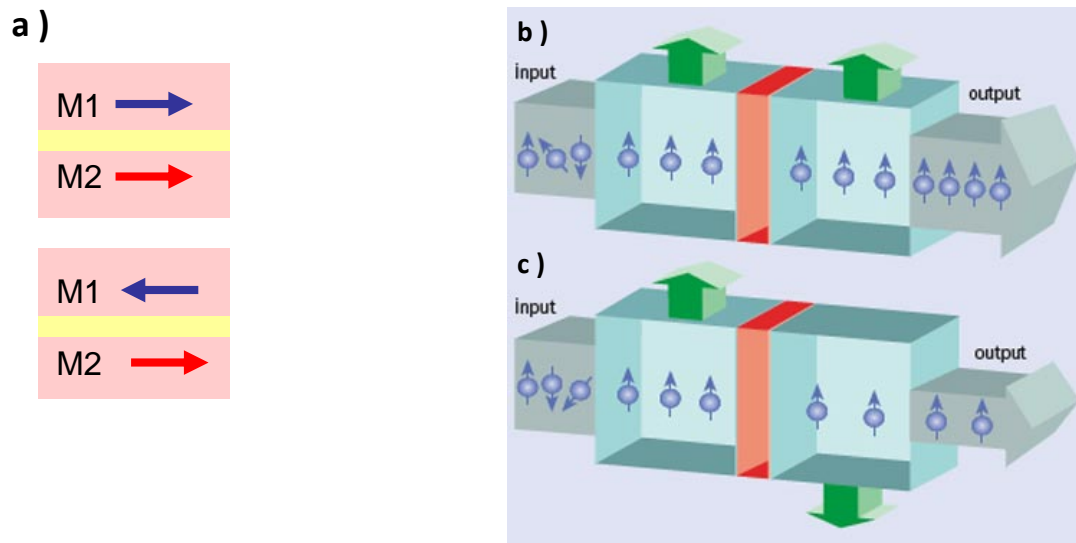
Le principe de fonctionnement des mémoires Fe-RAM est le même que celui des DRAM. Le caractère permanent des informations stockées, repose sur l'utilisation de matériaux ferroélectriques dont la polarisation spontanée peut être retournée par l'application d'un champ électrique. En 2011, Texas Instruments a lancé le premier microcontrôleur à mémoire FeRAM [WEB11].

Ces mémoires sont caractérisées par une très grande rapidité d'écriture (10 ns), et une très bonne endurance ($> 10^{12}$ cycles). Les limitations principales concernent la densité (taille minimale actuelle environ 130 nm). En effet, les matériaux ferroélectriques perdent leurs propriétés lorsque les dimensions sont trop faibles [JUNQ03].

Les mémoires M-RAM :

Le phénomène exploité est la magnétorésistance tunnel (TMR) découverte à température ambiante en 1995. Le principe de fonctionnement repose sur l'utilisation de deux couches de matériaux ferromagnétiques, séparées par une barrière isolante très fine (1-2 nm) (figure 1.15a). La direction de l'aimantation de l'une des couches (M1) est modifiable ("libre"), l'aimantation de l'autre restant fixe (M2). Lorsque les deux couches sont orientées "parallèles" (figure 1.15b), des électrons de spin "up" peuvent bien traverser les deux couches (de résistance associée R_p). Lorsque les deux couches sont orientées « antiparallèles », les électrons de spin up passant dans la 1^{ère} couche (de gauche, sur la figure 1.13c) traverseront plus difficilement la 2^{ème} couche. Dans cette 2^{ème} configuration, la résistance R_a sera donc plus élevée que R_p [PW08].

Les mémoires MRAM sont caractérisées par une très grande rapidité d'écriture (10 ns), et une très bonne endurance ($> 10^{12}$ cycles). Les limitations principales concernent la grande densité de courant (et donc d'énergie) requise pour réaliser la commutation ferromagnétique [HA11]. D'autre part, la densité (taille minimale actuelle autour de 130 nm), ne peut être réduite aisément à l'heure actuelle, de par la structure complexe pour contrôler le champ magnétique de la couche "libre" [FUJ10].



Les mémoires PC-RAM :

Le principe repose sur des matériaux possédant une conductivité différente, selon qu'ils soient dans une phase amorphe ou dans une phase cristalline (plus conductrice que la phase amorphe). Ce principe de stockage d'information [WA12-671] a été conçu dès les années 1960, mais il faudra attendre les années 1980s, pour que des matériaux adaptés soient trouvés (à base de chalcogénures, Ge,Sb,Te), permettant une cristallisation suffisamment rapide. Une impulsion de courant importante et rapide permet de dépasser la température de fusion (environ 600°C), puis conduit à une amorphisation du matériau (courbe rouge, figure 1.16b), alors qu'une impulsion moindre, pendant une durée plus longue, place le matériau dans une phase cristalline (courbe bleue, figure 1.16b). La lecture est assurée par un courant plus faible (courbe noire).

Les mémoires PCRAM sont caractérisées par une assez bonne rapidité d'écriture, d'environ 50 à 100 ns [BAST11], et une très bonne endurance ($> 10^{12}$ cycles). Par contre, un courant assez élevé (donc une quantité d'énergie importante) est nécessaire (jusqu'à $100 \mu\text{A}$) pour les commutations [FUJI10]. Les recherches actuelles cherchent à diminuer ce paramètre au mieux.

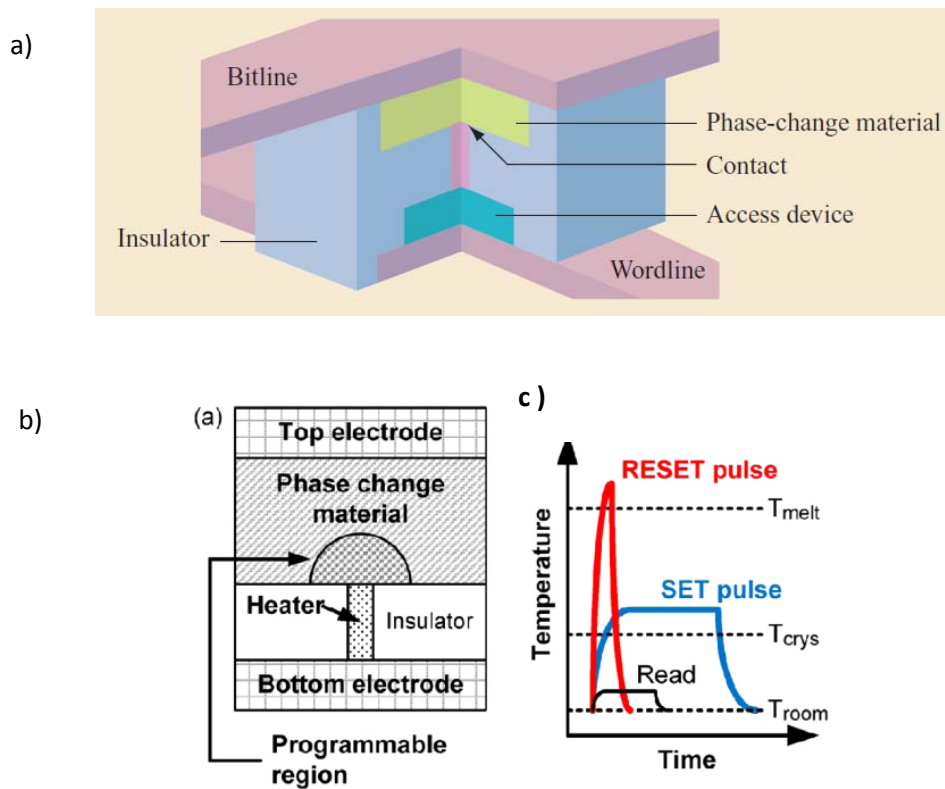


Figure 1.16 : a) Schéma d'une cellule de mémoire à changement de phase, d'après [RAOU08]
 b) section d'une telle cellule, et c) courbes schématiques de l'évolution de la température en fonction du temps, pour l'écriture et la lecture, d'après [PW08].

2.4. Bilan sur les mémoires Flash, Fe-RAM, M-RAM et PC-RAM

Comme le montre le tableau 1.2, les mémoires émergentes telles que les mémoires Fe-RAM, M-RAM et PC-RAM sont toutes beaucoup plus rapides que la mémoire Flash. Elles sont également nettement plus performantes en termes d'endurance. Par contre, la miniaturisation reste un défi, de même que l'énergie d'écriture (pour les M-RAM et PC-RAM).

A l'heure actuelle, l'objectif est de pouvoir réduire la taille des cellules vers 10-20 nm, avec une énergie de commutation très faible (de l'ordre de grandeur du pJ ou moins), tout en conservant de bonnes performances de rapidité ($< 1\mu\text{s}$) et d'endurance (10^6 ou plus).

CRITERES	FLASH	Fe-RAM	M-RAM	PC-RAM
Temps d'écriture	0.1 ms	10 ns	20 ns	50 ns
Endurance (cycles)	$10^4 - 10^5$	$> 10^{14}$	$> 10^{16}$	$> 10^9$
Dimensions	90 nm	180 nm	130 nm	65 nm
Energie d'écriture	10 fJ	30 fJ	100 pJ	10 pJ

Tableau 1.2 : Récapitulatif des principales caractéristiques actuelles des mémoires Fe-RAM, M-RAM et PC-RAM, en comparaison de la mémoire Flash : les données (qui représentent des ordres de grandeur approximatifs) en vert correspondent à de bonnes performances, les données en rouge correspondent à des performances à améliorer.

Les recherches se développent exponentiellement sur les mémoires résistives Redox (Redox-RAM ou Re-RAM), susceptibles de constituer une bonne alternative en termes de densité et de faible consommation d'énergie. La résistance interne de telles cellules dépend de réactions d'oxydo-réduction, dont les mécanismes sont malheureusement encore assez peu clairs dans l'ensemble.

Dans la partie qui suit, nous aborderons les principales classes de mémoires Re-RAM, afin de pouvoir ultérieurement, comparer ces mécanismes à ceux que nous proposerons pour le matériau que nous étudions dans le cadre de ma thèse.

3. MÉMOIRES RÉSISTIVES (RE-RAM) : COMMUTATIONS DUES À DES RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION

Une cellule de mémoire résistive Re-RAM est généralement réalisée par une structure MIM (Métal/Isolant/Métal), avec I un matériau à conduction mixte électronique/ionique, nettement moins conducteur que les électrodes qui l'entourent, comme illustré sur le schéma ci-dessous. L'opération de lecture sera réalisée par l'application d'une tension ($\leq 1\text{V}$) plus faible que les valeurs de tension utilisées pour l'opération d'écriture (qui modifie l'état de la résistance de la couche "I").

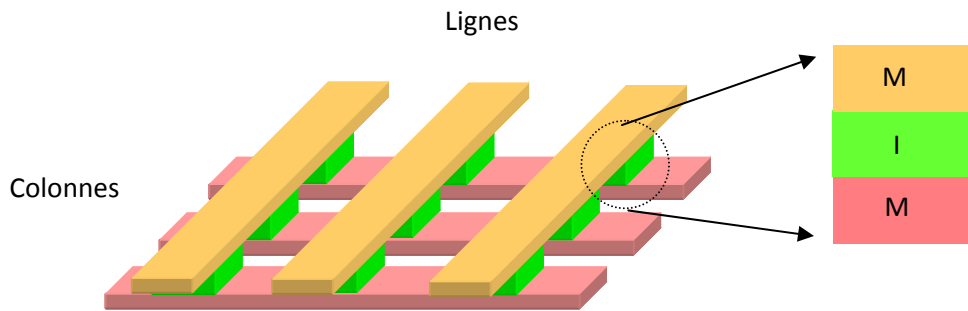


Figure 1.17 : Schéma simplifié d'une cellule MIM de mémoire Re-RAM, pour laquelle un matériau est pris en sandwich entre deux électrodes.

3.1. Polarités de commutation

La résistance du matériau peut commuter entre, au minimum, deux valeurs : OFF (haute résistance) et ON (basse résistance). Afin de classer les différents types de Re-RAM, une distinction est souvent établie entre deux régimes, dénommés "commutation unipolaire" et "commutation bipolaire" [WASE07]. La commutation est appelée unipolaire lorsque le passage d'un état à l'autre ($\text{OFF} \rightarrow \text{ON}$ ou $\text{ON} \rightarrow \text{OFF}$) ne dépend pas de la polarité du signal de tension d'écriture, comme illustré sur la figure 1.18a. La commutation est appelée bipolaire lorsque le passage $\text{OFF} \rightarrow \text{ON}$ se produit pour une polarité de la tension, et le passage $\text{ON} \rightarrow \text{OFF}$ pour une polarité de signe inverse (figure 1.18b).

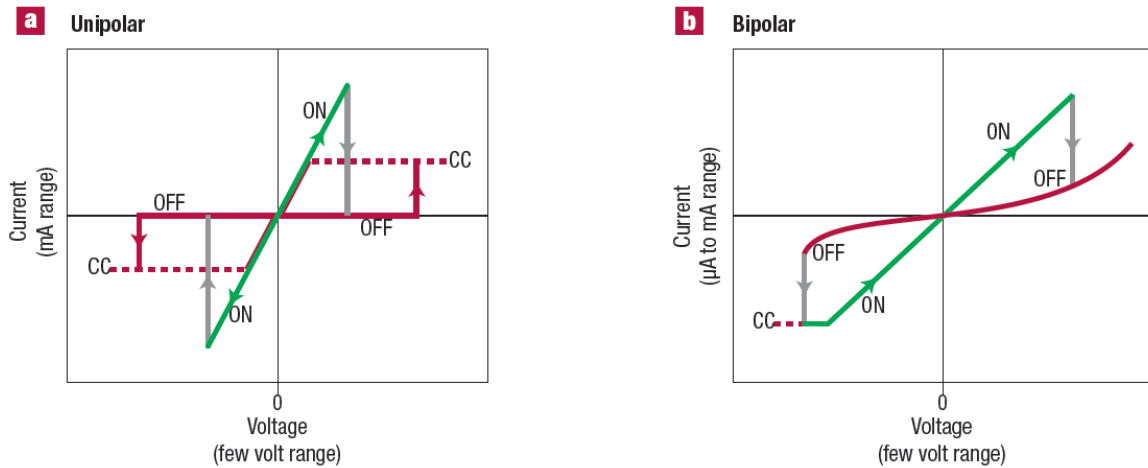


Figure 1.18 : a) Schémas représentant une commutation a) de type unipolaire, b) de type bipolaire, d'après [WASE07].

3.2. Processus électrochimiques généraux à l'origine des commutations de résistance

Dans une réaction d'oxydo-réduction, il y a toujours couplage d'une réaction d'oxydation, dans laquelle une espèce chimique (atome ou molécule) perd un ou plusieurs électrons (de sa couche électronique externe de valence), au profit d'une autre espèce chimique, qui va en gagner au travers d'une réaction de réduction. Les deux sont indissociables : il ne peut y avoir de réduction sans oxydation (et vice versa).

Le schéma de la figure ci-après permet d'avoir une vue d'ensemble de tous les processus, dans leur généralité, qui peuvent être impliqués dans les modifications de type électrochimique ([WASE11]). Les électrodes métalliques M' et M'' transportent le courant électronique, tandis que le matériau résistif central (MX sur la figure), peut transporter des courants électroniques *et* ioniques. Le courant ionique peut être constitué par des anions X^- (qui se déplacent vers l'électrode de gauche polarisée positivement) et des cations M^+ qui se déplacent vers l'électrode de droite, polarisée négativement.

De plus, les ions M'^+ peuvent éventuellement provenir du métal de l'anode (M'). Les contributions relatives dépendent fortement du type de cellules Re-RAM et des conditions de fonctionnement. Le chauffage par effet Joule se produit généralement à l'intérieur de la couche MX et/ou à proximité d'un contact.

Le courant ionique dans le matériau MX conduit à des réactions électrochimiques (oxydation à l'anode et réduction à la cathode de la cellule ReRAM). En outre, le courant ionique peut, au moins partiellement, être bloqué au niveau des interfaces avec les électrodes. Cela conduit à ce qu'on appelle une polarisation de concentration, à savoir une accumulation des ions mobiles à proximité d'une électrode et un appauvrissement à proximité de l'autre. Sauf dans les zones de charge d'espace, ce procédé est compensé par des réactions d'oxydo-réduction locale, c'est-à-dire une modification de la valence moyenne des contre-ions de la phase MX.

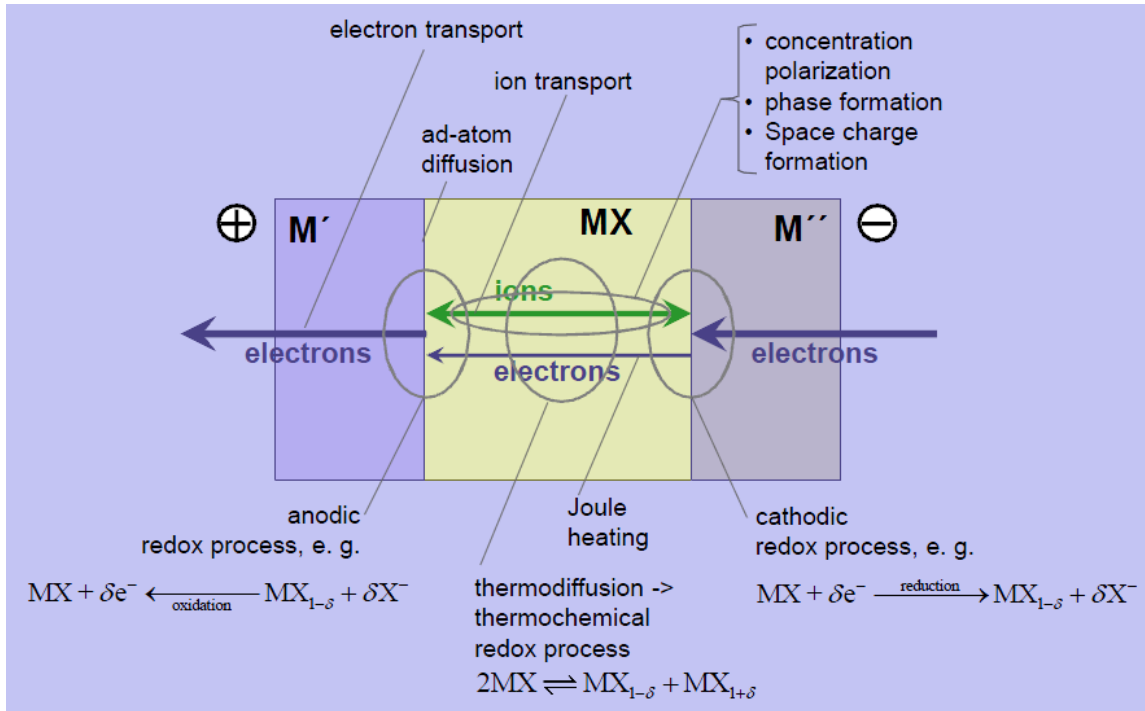


Figure 1.19 : Vue schématique des processus redox qui peuvent avoir lieu, d'après [WASE11].

3.3. Classifications des mécanismes électrochimiques de commutation

Bien que les mécanismes soient souvent peu clairs, certains groupes [SAWA08] [AKIN10] ont classé les mécanismes, selon que ceux-ci fassent intervenir des filaments conducteurs, ou qu'ils impliquent une transformation plus étendue du matériau.

3.3.1 Classification proposée par Sawa et Akinaga

Sawa adopte une classification binaire : mécanisme filamentaire (associé à une commutation unipolaire), et mécanisme d'interface (associé à une commutation bipolaire) [SAWA08]. Akinaga adopte la même classification filamentaire/interface. Il pense néanmoins que pour des cellules de taille suffisamment petite (≤ 30 nm), les deux classifications se rejoignent [AKIN10].

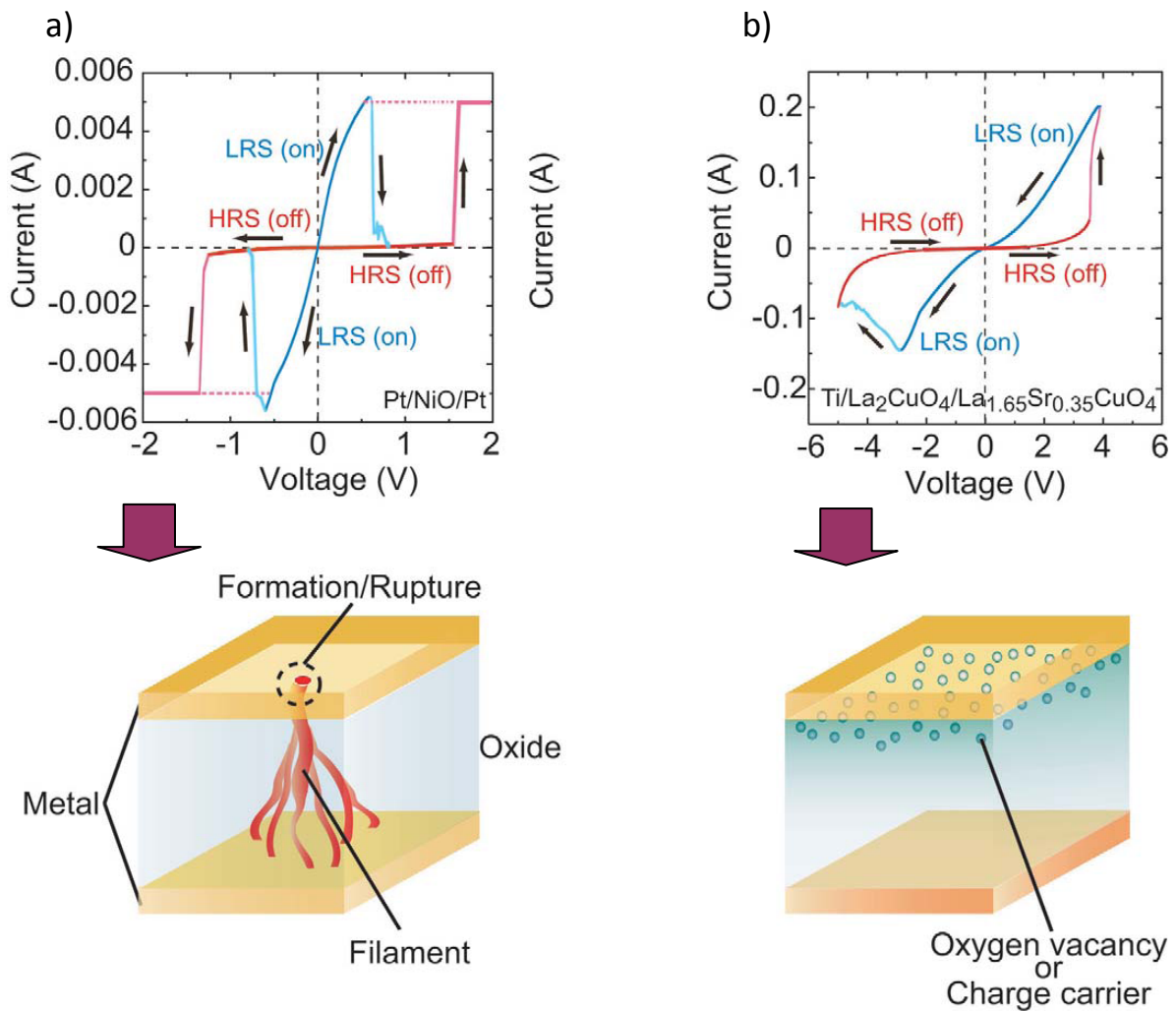


Figure 1.20 : Vue schématique des processus : a) commutation unipolaire, dans le cas de NiO par exemple, associée à un mécanisme filamentaire b) commutation bipolaire, dans le cas de pérovskites, associée à un mécanisme d'interface, d'après [SAWA08].

3.3.1.1 Formation initiale des filaments : activation, ou "électroformage"

Avant que le matériau puisse être commuté réversiblement suivant un grand nombre de cycles, il est nécessaire d'effectuer une étape d'activation, également appelée "électroformage". Cette procédure est bien expliquée par Sawa, selon le schéma suivant.

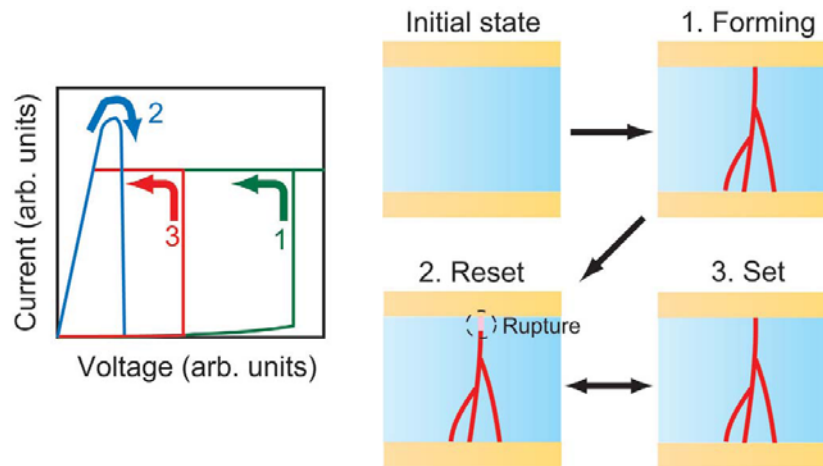


Figure 1.21 : Schéma des différentes étapes de commutation : à l'état initial, aucun filament n'existe dans le matériau. Une étape de "forming" (activation), via une tension selon la courbe verte du graphe de gauche, permet la création des filaments. La rupture de ces filaments (Reset, courbe bleue à gauche) et le rétablissement de ceux-ci (Set, courbe rouge) sont ultérieurement réalisés par des tensions moins élevées.

3.3.1.2 Phénomènes d'interface

Ces phénomènes présentent, toujours selon Sawa, des caractéristiques différentes des mécanismes filamentaires. Ils font appel à la migration de lacunes d'oxygène au voisinage des interfaces de l'une ou l'autre des électrodes. Ces phénomènes sont surfaciques, et concerne des oxydes complexes, tels que les pérovskites (de structure ABO_3).

3.3.2 Classification proposée par Waser

Waser a proposé [WASE09] un autre schéma de classification, selon trois types de mécanismes : les mécanismes de métallisation électrochimique (ECM), les mécanismes de changement de valence (VCM), et les mécanismes thermochimiques (TCM), comme illustré ci-dessous. Ces trois types seront détaillés dans la suite.

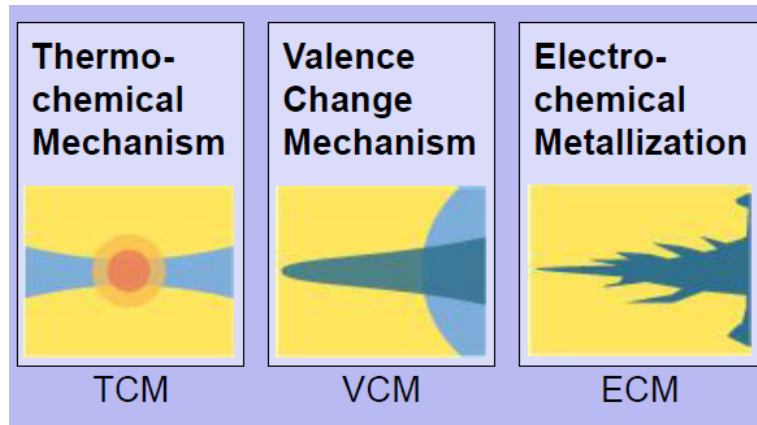


Figure 1.22 : Schéma des trois types de mécanismes, selon Waser [WASE09], [WASE11].

3.3.2.1 Mécanisme de type "Electrochemical Metallization Memory"(ECM)

Ce type de mécanisme repose sur l'existence d'une électrode métallique active (AE, typiquement en Ag, Cu, ou Ni), et d'une électrode chimiquement inactive (contre électrode, CE, par exemple en Pt, Ir, Au, W). Le film pris en sandwich entre ces deux électrodes est soit un isolant dopé par des ions de l'électrode active (SiO_2 , WO_3 , GeS , GeSe , etc...), soit un électrolyte solide contenant des ions de l'électrode active (Ag_2S , Cu_2S , RbAg_4I_5 par exemple) [WA12.695].

Lors d'une étape préliminaire d'activation ("électroformage") [VALO11], lorsqu'une tension positive suffisante est appliquée à l'électrode positive (AE), une oxydation anodique débute : il y a dissolution du métal M et réaction: $\text{M} \rightarrow \text{M}^{z+} + z\text{e}^-$ ($\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$ sur la figure 1.23 B). Les ions M^+ migrent vers la CE (Pt), et vont se déposer sur la CE, et sont réduits à l'état métallique : des filaments commencent à croître (figure 1.23 C), et migrent vers l'électrode AE. Lorsque les filaments touchent l'électrode active (figure 1.23 D), il y a passage de l'état OFF à l'état ON.

Après cette étape, une tension alternativement négative (figure 1.23 E) et positive permettra la dissolution partielle ou le rétablissement des filaments conducteurs. Ce mécanisme apparaît clairement bipolaire.

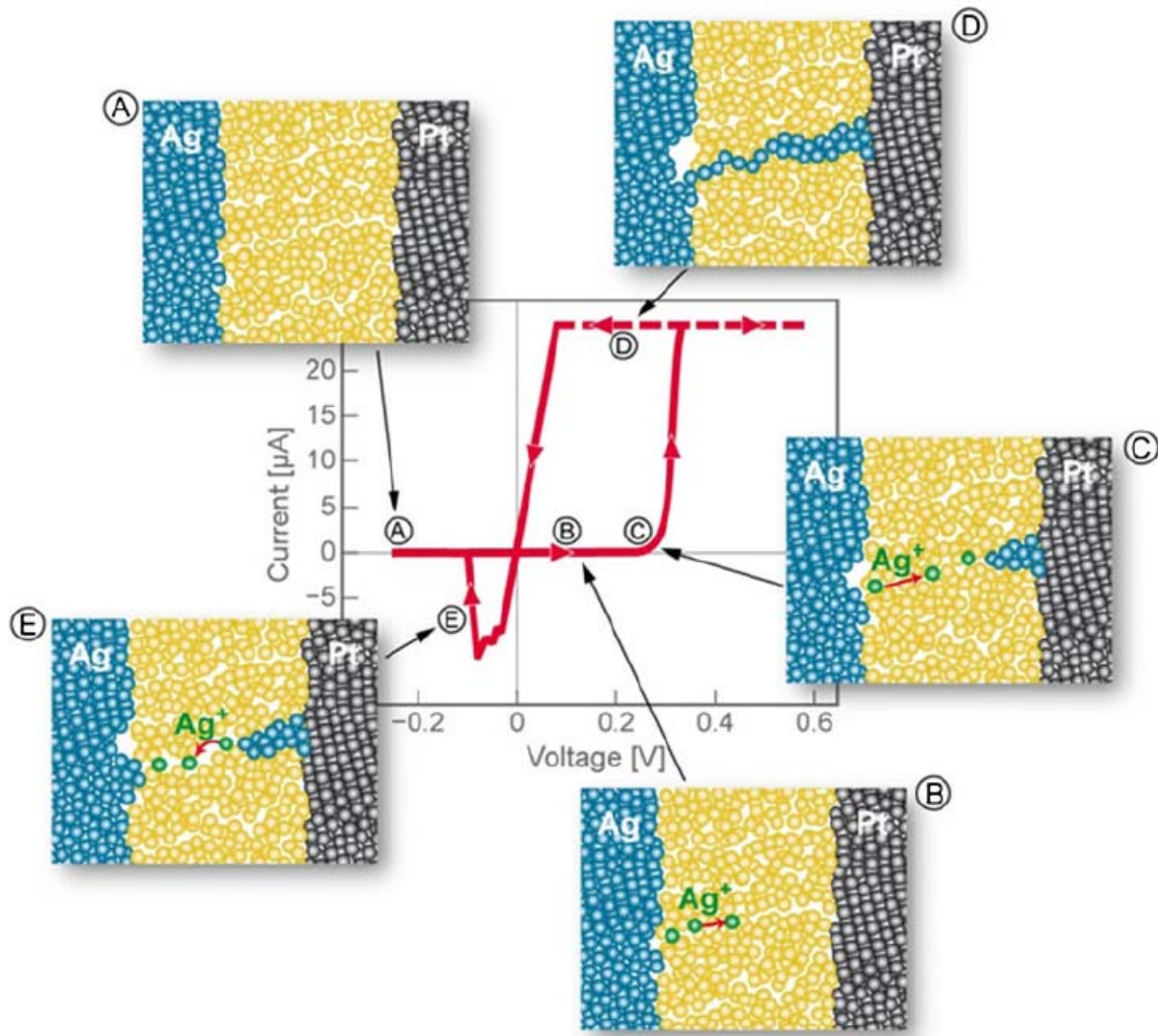


Figure 1.23 : Caractéristique I-V typique d'un empilement Ag/GeSe/Pt d'un système ECM. Le mécanisme est illustré par les figures A à E, d'après [VALO11].

Ce type de mécanisme a été mis en évidence dès 1976 [HIRO76], dans le système Ag/As₂S₃/Au dans une géométrie planaire. Les filaments conducteurs sont très bien observés dans cette configuration, comme illustré par la figure 1.24.

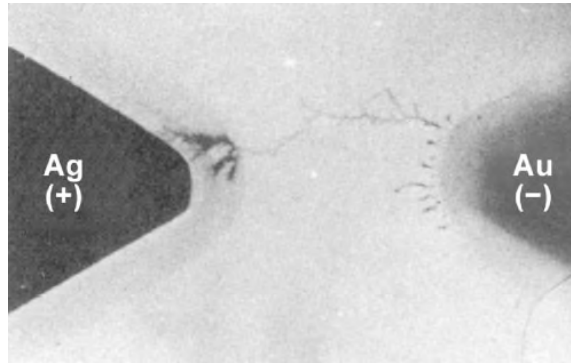


Figure 1.24 : Image optique d'un filament d'Ag, qui avait poussé à partir de l'électrode d'Au, et atteignant l'électrode d'Ag, au sein du film mince $\text{Ag}/\text{As}_2\text{S}_3/\text{Au}$ sur substrat de verre, d'après [HIRO76].

3.3.2.2 Mécanisme de type "Valence Change Memory" (VCM)

Les électrodes métalliques n'injectent pas d'ions dans le film pris en sandwich entre les électrodes, comme c'était le cas pour les ECM. La dénomination VCM regroupe un grand nombre de mécanismes possibles, filamentaires, homogènes ou intermédiaires. Les matériaux impliqués sont des oxydes possédant au moins deux états d'oxydation différents (par exemple TiO_2 , Ti_4O_7 [KWON10]). Parmi la grande diversité des mécanismes ioniques/électroniques rapportés dans la littérature [WASE09], citons :

- L'injection de charges dans le film isolant, qui entraîne une modification de la barrière électrostatique [OUYA04] ;
- La modification de l'interface électrode métallique / film semi-conducteur, qui affecte localement la barrière Schottky (rejoint le mécanisme homogène proposé par Sawa [SAWA08], précédemment abordé) ;
- Un mécanisme purement électronique, de type transition métal/isolant dans des systèmes à électrons fortement corrélés [ROZE04] ;
- Une jonction tunnel, dont la résistance dépend de la polarisation parallèle/antiparallèle du matériau ferroélectrique [ESAK71].

En dehors de cette liste (non exhaustive), il a été observé que, dans un grand nombre d'oxydes de métaux de transition, la commutation de résistance fait intervenir la migration de lacunes d'oxygène. Ces migrations modifient le degré d'oxydation des cations métalliques (qui restent immobiles), et donc la conductivité locale du film. Ces mécanismes concernent notamment des matériaux tels que TiO_x , TaO_x , WO_x , HfO_x , SrTiO_3 [WA12.700]. Les commutations sont bipolaires, et une étape d'électroformage est habituellement nécessaire. La structure inclut une électrode active (AE) (par exemple Pt, Ir, TiN), le film conducteur mixte électronique/ionique, et une contre-électrode ohmique (OE) (qui peut éventuellement être de même nature que l'électrode active : Pt).

L'étape d'électroformage est illustrée par la figure 1.25 ci-dessous [YANG11]. Les ions O^{2-} migrent de la cathode vers l'anode (en bleu sur la figure), où ils sont oxydés en O_2 . A cette migration d'ions O^{2-} correspond la formation de lacunes d'oxygène ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$), selon des chemins filamentaires conducteurs (où le matériau MO_x , réduit, devient localement plus conducteur, en rouge sur la figure), jusqu'à atteindre l'anode (figure 1.25c). Après cette étape, pour chaque nouveau cycle de commutation, il y aura ultérieurement amorçage/rupture partielle de ces chemins conducteurs.

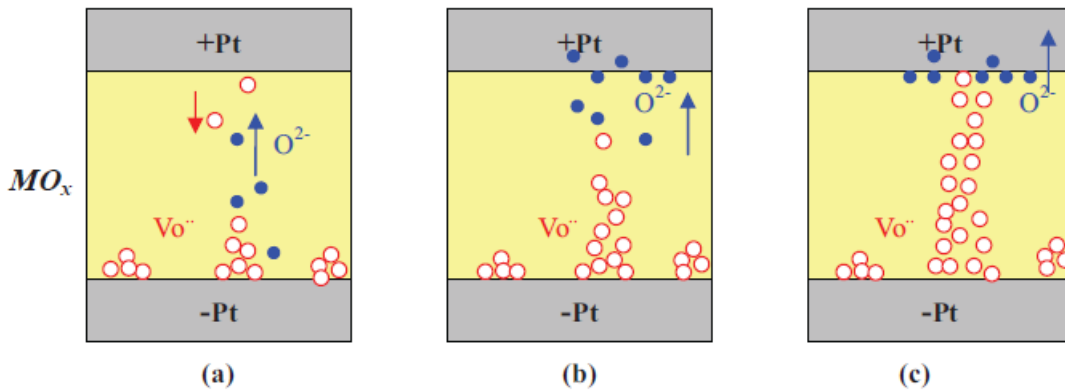


Figure 1.25 : Schéma simplifié du processus d'électroformage dans le cas, par exemple, du système $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$, d'après [YANG11].

3.3.2.3 Mécanisme de type "Thermochemical Memory" (TCM)

Dans ce type de mécanisme, les effets thermiques sont prédominants par rapport aux processus électrochimiques, le mécanisme est donc unipolaire. L'application d'une tension entre les électrodes conduit à une sorte de "claquage", qui provoque un échauffement important, et entraîne ainsi une réduction à haute température, de l'oxyde vers l'élément métallique, sous forme de filament (figure 1.26 B). La tension aux bornes des électrodes chute alors, du fait de l'existence d'une résistance en série ("resistance compliance" ou "current compliance") avec la cellule considérée. La température locale baisse, la réaction est stoppée, et l'état ON atteint reste stable [WASE12-705].

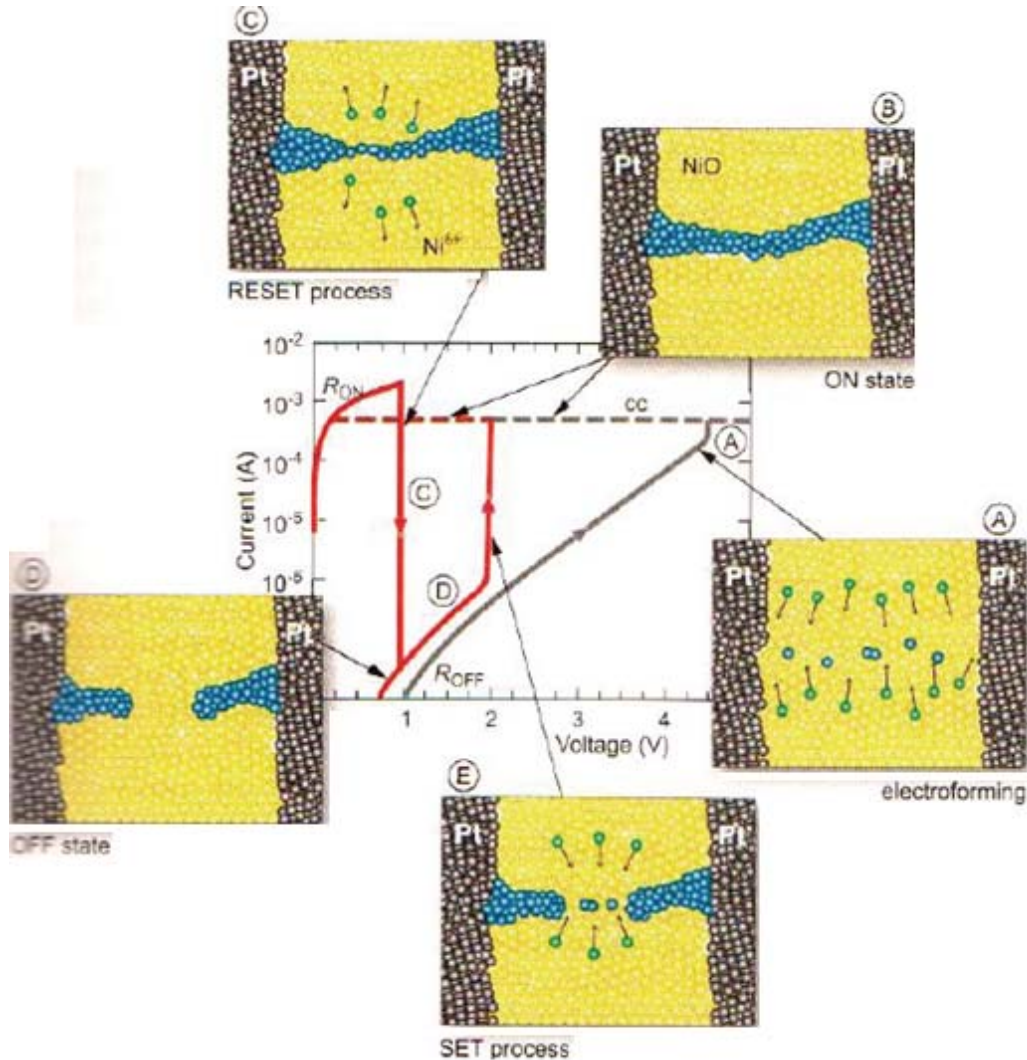


Figure 1.26 : Caractéristique I-V typique d'un empilement Pt/NiO/Pt d'un système TCM. Le mécanisme est illustré par les figures A à E, d'après [WASE12-705].

Après cette étape d'électroformage, lors de l'application ultérieure d'une nouvelle rampe de tension (en l'absence de limitation de courant), le filament se comporte comme un fusible, et sera rompu partiellement (figure 1.23 C puis D). A chaque nouveau cycle de commutation, il y aura ainsi amorçage/rupture partielle.

Ce mécanisme est observé pour tous les oxydes de métaux (NiO , CuO , Al_2O_3 , ...). Les électrodes sont souvent prises symétriques (en Pt). Les cellules faisant l'objet de recherches parmi les plus importantes sont de type Pt/ NiO /Pt [IELM11].

3.4. Miniaturisation : mécanisme filamentaire vs mécanisme homogène

Au-delà de la détermination des mécanismes pour optimiser l'élaboration et les performances des mémoires, le caractère filamentaire ou homogène de la conduction est important, dans la mesure où il conditionne en partie les possibilités de miniaturisation [DITT12]. Le caractère filamentaire ou homogène est souvent déterminé en examinant l'évolution de la résistance des cellules en fonction de la surface de celles-ci. Dans l'exemple de la figure 1.27, deux cas sont illustrés : le comportement d'un film de Nb:STO (mécanisme "homogène") est comparé au comportement d'un film de NiO (mécanisme TCM filamentaire) [SIM05]. Dans le cas de NiO , l'état ON est quasiment indépendant de la surface, de même que l'état OFF. Par contre, pour le matériau Nb:STO, l'influence de la surface est importante sur les états ON et OFF des cellules.

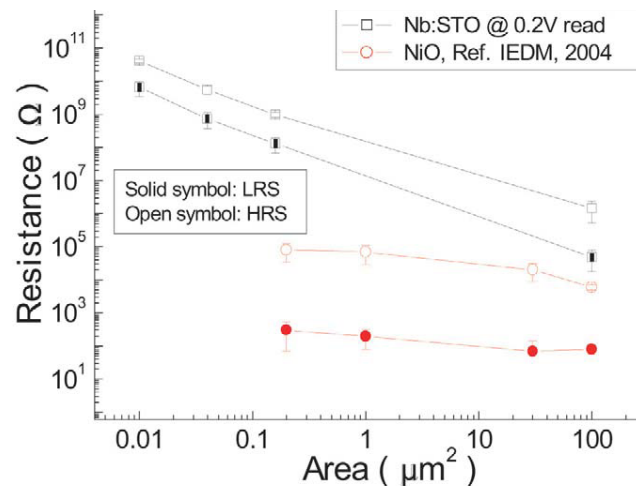


Figure 1.27 : Evolution des valeurs de résistance ON et OFF pour deux matériaux présentant deux mécanismes différents (homogène pour Nb:STO, et filamentaire pour NiO) d'après [SIM05].

4. CONCLUSIONS

L'état de l'art a été présenté sur les caractéristiques des principales mémoires non volatiles émergentes, telles que les M-RAM, les PC-RAM, ainsi que les Re-RAM. Sur le plan de l'énergie à fournir pour la commutation, ainsi que pour la miniaturisation vers les dimensions 10-20 nm, les Re-RAM semblent prometteuses, mais les études approfondies sont récentes, datant du début des années 2000. De ce fait, elles n'ont pas encore permis de clarifier complètement les mécanismes entrant en jeu dans les commutations résistives, notamment dans le cas des mécanismes de type VCM.

Les études ont débuté au LGEP en 2010, sur une classe particulière de matériaux, les oxydes de cobalt. De très bons résultats ont été enregistrés; en particulier des commutations de résistance (entre deux états ON et OFF) ont été observées sur des cellules submillimétriques $\text{Au}/\text{Li}_x\text{CoO}_2/\text{Si}$ dopé; sur de tels empilements, le rapport $R_{\text{OFF}} / R_{\text{ON}}$ atteint plus de 4 ordres de grandeur. Cette forte variation de résistance peut globalement être expliquée par la dépendance importante de la conductivité locale, vis-à-vis de la stoechiométrie x des films. Les observations montrent cependant des variations de résistance en sens opposés, entre les configurations {empilement sub-millimétrique M/film/M} et contact nanométrique {pointe CP-AFM / film}. Sur le plan fondamental, des études sont donc nécessaires pour établir le (les) phénomène (s) physico-chimique(s) à l'origine des commutations. A partir de ces études, nous pourrions également évaluer plus précisément les potentialités de cette classe de matériaux pour une application aux mémoires Re-RAM à l'échelle submicronique et nanométrique (endurance, stabilité thermique des états après commutation, ...).

5. REFERENCES

Les références bibliographiques sont classées en fonction de l'année de publication, puis pour chaque année, par ordre alphabétique.

- [ESAK71] L. Esaki, R. B. Laibowitz, P. J. Stiles, *IBM Tech. Discl. Bull.* **13**, 2161 (1971).
- [HIRO76] Y. Hirose, H. Hirose, Polarity-dependent memory switching and behavior of Ag dendrite in Ag-photodoped amorphous As_2S_3 films, *J. Appl. Phys.*, **47**, 2767 (1976).
- [MIZU81] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, and J. B. Goodenough, Li_xCoO_2 ($0 \leq x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density, *Solid State Ionics*, **3/4**, 171–174 (1981).
- [MOLE89] J. Molenda, A. Stoklosa and T. Bak, Modification in the electronic structure of cobalt bronze Li_xCoO_2 and the resulting electrochemical properties, *Solid State Ionics*, **36**, 53-58 (1989).
- [REIM92] J. N. Reimers and J. R. Dahn, J. Electrochemical and In-Situ X-Ray diffraction studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO_2 , *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2091 (1992).
- [ROSS93] E. Rossen, J. N. Reimers and J. R. Dahn, Synthesis and electrochemistry of spinel LT-LiCoO_2 , *Solid State Ionics*, **62**, 53 (1993).
- [GARC95] B. Garcia, J. Farcy, J.P. Pereira-Ramos, J. Perichon, N. Baffier, Low-temperature cobalt oxide as rechargeable cathodic material for lithium batteries, *Journal of Power Sources*, **54**, 373 (1995).
- [GARC97] B. Garcia, J. Farcy, J.P. Pereira-Ramos, Electrochemical properties of low crystallized LiCoO_2 , *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1179 (1997).
- [TERR98] J.P. Terrat, M. Martin, A. Levasseur, G. Meunier, and P. Vinatier. Microgénérateurs : micropiles et microbatteries. *Techniques de l'ingénieur*. Génie électrique, (D 3342) :3342– 3342 (1998).
- [KANG99] S.G. Kang, S.Y. Kang, K.S. Ryu, S.H. Chang, Electrochemical and structural properties of HT-LiCoO_2 and LTLiCoO_2 prepared by the citrate sol-gel method, *Solid State Ionics*, **120**, 155 (1999).

- [MENE99] M.Ménétrier, I. Saadoun, S. Levasseur and C.Delmas, The insulator–metal transition upon lithium deintercalation from LiCoO_2 : electronic properties and ^7Li NMR study, *J. Mater. Chem.*, **9**, 1135-1140 (1999).
- [IRIY01] Y. Iriyama, M. Inaba, T. Abe, Z. Ogumi, Preparation of c-axis oriented thin films of LiCoO_2 by pulsed laser deposition and their electrochemical properties, *Journal of Power Sources*, **94**, 175 (2001).
- [LEVA01] S. Levasseur, Contribution à l'étude des phases $\text{Li}_x(\text{Co},\text{M})\text{O}_2$ en tant que matériaux d'électrode positive des batteries Li-ion. Effets combinés de la surstoechiométrie en lithium et de la substitution ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mg}$), *Thèse de l'Université de Bordeaux I*, France (2001).
- [BOUW02] P. J. Bouwman, Lithium intercalation in preferentially oriented submicron LiCoO_2 films, *Thèse de l'Université de Twente*, Pays-Bas (2002).
- [JUNQ03] J. Junquera, P. Ghosez, Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films, *Nature*, **422**, 506 (2003).
- [SHAO03] Y. Shao-Horn, L. Croguennec, C. Delmas, E. Chris Nelson, M.A. O'Keefe, Atomic resolution of lithium ions in LiCoO_2 , *Nature Mat.*, **2**, 464 (2003).
- [ANTO04] E. Antolini, LiCoO_2 : formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties, *Solid State Ionics* **170**, 159 (2004).
- [OUYA04] J. Ouyang, C.W. Chu, C.R. Szmanda, L. Ma, Y. Yang, programmable polymer thin film and non-volatile memory device, *Nature Mat.*, **3**, 918 (2004).
- [ROZE04] M.J. Rozenberg, I.H. Inoue, M.J. Sanchez, Nonvolatile memory with multilevel switching : a basic model, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 178302 (2004).
- [SIM05] Sim, H. *et al.* Excellent Resistance Switching Characteristics of Pt/SrTiO_3 Schottky Junction for multi-bit Nonvolatile Memory Application, *IEDM Tech. Dig.*, 758-761 (2005).
- [SCHN07] O. Schneegans, A. Moradpour, O. Dragos, S. Franger, N. Dragoe, L. Pinsard-Gaudart, P. Chrétien, A. Revcolevschi, Na_xCoO_2 : A new opportunity for rewritable media ?, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7482 (2007).
- [WASE07] R. Waser, M. Aono, Nanoionics-based resistive switching memories *Nature Mater.* **6**, 833-840 (2007).
- [RAOU08] S. Raoux, G.W. Burr, M.J. Breitwisch, C.T. Rettner, Y.C. Chen, R.M. Shelby, M. Salinga, D. Krebs, S.H. Chen, H.L. Lung, C.H. Lam, Phase change random access memory, a scalable technology, *IBM Res. & Dev.*, **52**, 465 (2008).

- [PW08]: 2008 : Principe de fonctionnement de MRAM :
<http://physicsworld.com/cws/article/print/2008/jan/03/the-spintronics-challenge>
- [SAWA08] A. Sawa, Resistive switching in transition metal oxides *Mater. Today* **11**, 28-36, (2008).
- [TINT08] S. Tintignac, Etude structurale et électrochimique de films de Li_xCoO_2 préparés par pulvérisation cathodique : application aux micro-accumulateurs tout solide, *Thèse de l'Université Paris-Est, France* (2008).
- [WASE09] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, K. Szot, Redox-based resistive switching memories — nanoionic mechanism, prospects and challenges. *Adv. Mater.* **21**, 2632-2663 (2009).
- [AKIN10] H. Akinaga, H. Shima, Resistive random access Memory (ReRAM) based on metal oxides, *Proceedings of the IEEE* **98**, 2237 (2010).
- [FUJI10] Y. Fujisaki, Current status of non-volatile semiconductor memory technology, *Jap. J. App. Phys.*, **49**, 10001 (2010).
- [KWON10] D.H. Kwon, K.M. Kim, J.H. Jang, J.M. Jeon, M.H. Lee, G.H. Kim, X.S. Li, G.S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim, C.S. Hwang, Atomic structure of conducting filaments in TiO_2 resistive switching memory, *Nature Nanotechnol.*, **5**, 148 (2010).
- [WONG10] H.S.P. Wong, S. Raoux, S.B. Kim, J. Liang, J.P. Reifenberg, B. Rajendran, M. Asheghi, K.E. Goodson, Phase Change Memory, *Proceedings of the IEEE*, **98**, 2201 (2010).
- [BAST11] J.C.. Bastien, Etude de matériaux de changement de phase pour application dans le domaine des PC-RAM-verres infrarouges pour l'optique spatiale, *Thèse de l'Université de Rennes 1, France* (2011).
- [HA11] S.D. Ha, S. Ramanathan, Adaptive oxide electronics : A review, *J. Appl. Phys.*, **110**, 071101 (2011).
- [IELM11] D. Ielmini, R. Bruchhaus and R. Waser, Thermochemical resistive switching: materials, mechanisms, and scaling projections, *Phase Transit.* **84**, 570 (2011).
- [MORA11] A. Moradpour, O. Schneegans, S. Franger, A. Revcolevschi, R. Salot, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, E. Svoukis, J. Giapintzakis, O. Dragos, V.C. Ciomaga, P. Chrétien, Resistive switching phenomena in Li_xCoO_2 thin films, *Adv. Mat.*, **23**, 4141 (2011).

- [VALO11] I. Valov, R. Waser, J. R. Jameson and M.N.Kozicki, *Nanotechnology* 22, 254003/1 (2011).
- [WASE11] R. Waser, Short course on "the Redox-based resistive switching memories – the mystery of nanoionic processes", *IEEE International Electron Device Meeting (IEDM)*, Washington, USA, 20. octobre (2011).
- [WEB11] 2011: 1^{er} microcontrôleur avec FeRAM
<http://newscenter.ti.com/index.php?s=32851&item=123325>
- [YANG11] L. Yang, Resistive Switching in TiO_2 thin films, *Schriften des Forschungszentrums Jülich*, Volume 17 (2011).
- [DITT12] R. Dittmann, *et al* Scaling Potential of Local Redox Processes in Memristive SrTiO_3 Thin Film Devices, *Proc. IEEE*, **100**, 1979-1990 (2012).
- [WA12.607] *Nanoelectronics and Information Technology*, page 607, R. Waser (Ed), Wiley-VCH, 3rd Edition, Weinheim, Germany (2012).
- [WA12.624] *Nanoelectronics and Information Technology*, page 624, R. Waser (Ed), Wiley-VCH, 3rd Edition, Weinheim, Germany (2012).
- [WA12.695] *Nanoelectronics and Information Technology*, page 695, R. Waser (Ed), Wiley-VCH, 3rd Edition, Weinheim, Germany (2012).
- [WA12.700] *Nanoelectronics and Information Technology*, page 700, R. Waser (Ed), Wiley-VCH, 3rd Edition, Weinheim, Germany (2012).
- [WEB12] 2012 : gravure mémoire Flash 20nm
<http://www.tomshardware.fr/articles/sandisk-TLC,1-42858.html>
- [WEB13] 2013 : Vers des mémoires Flash 3D
<http://www.silicon.fr/samsung-v-nand-la-memoire-flash-passe-a-la-3d-88339.html>

CHAPITRE 2

CARACTÉRISATIONS ET MODIFICATIONS DE FILMS DE Li_xCoO_2

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	51
1. MÉTHODES D'ÉLABORATION DES FILMS ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION	53
1.1. Principes d'élaboration des films et de dépôt des électrodes	53
1.1.1 Pulvérisation cathodique radio fréquence	53
1.1.2 L' ablation laser (Pulsed Laser Deposition :PLD)	54
1.1.3 Dépôts des électrodes supérieures (Au) pour des structures MIM	56
1.2. Techniques de caractérisation	58
1.2.1 Microscopie à force atomique à pointe conductrice (CP-AFM)	58
1.2.2 Diffraction des rayons X (XRD)	63
1.2.3 Microscopie Electronique à Transmission (TEM)	66
1.2.4 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	67
1.2.5 Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS)	68
2. CARACTÉRISATIONS ET MODIFICATIONS DE SURFACE	69
2.1. Films de Li_xCoO_2 déposés par pulvérisation cathodique (Liten) sur substrats de Si (111) dopé. 69	
2.1.1 Observations par CP-AFM, de la surface des films avant et après recuit de 500°C pendant 1 heure.....	70
2.1.2 Structure des films avant et après recuit	71
2.1.3 Influence de la température de recuit sur la conductivité des films en surface.....	76
2.1.4 Influence de la température de recuit sur la modifiabilité (par CP-AFM) de la conductivité de la surface des films de Li_xCoO_2	78
2.1.5 Conclusions sur les films de Li_xCoO_2 déposés par pulvérisation cathodique	80
2.2. Films de Li_xCoO_2 déposés par ablation laser (PLD) par l'Université de Chypre, sur divers types de substrats	80

2.2.1	Films de Li_xCoO_2 déposés par PLD sur substrats de Si (111) dopé	80
2.2.2	Films de Li_xCoO_2 déposés par PLD sur substrats de saphir (Al_2O_3)	86
2.2.3	Films de Li_xCoO_2 déposés par PLD sur substrats de Pt épitaxié	91
2.2.4	Films de Li_xCoO_2 déposés par PLD sur substrats d'Au ($\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$)	93
2.3.	Influence de divers paramètres sur les modifications de surface par CP-AFM	94
2.3.1	Influence de la valeur de la tension appliquée	94
2.3.2	Influence de la vitesse du balayage	94
2.4.	Conservation des échantillons	95
3.	COMMUTATIONS RÉSISTIVES DE CELLULES MIM	97
3.1.	Dispositif d'étude des commutations de résistance	97
3.1.1	Principe d'étude	97
3.1.2	Tests de divers types de pointe CP-AFM	98
3.2.	Commutation de cellules Au / Li_xCoO_2 sur divers types de substrats	99
3.2.1	Li_xCoO_2 (pulvérisation) sur substrat de Si dopé p++	99
3.2.2	Li_xCoO_2 (PLD) sur substrat de Si dopé p++	100
3.2.3	Sur substrats de Pt (épitaxié sur Al_2O_3) et sur Au (déposé sur Al_2O_3)	101
4.	CONCLUSION	102
5.	REFERENCES	103

INTRODUCTION

Ce 2^{ème} chapitre est composé de trois parties. Dans la première, nous rappellerons brièvement deux techniques d'élaboration, des films de Li_xCoO_2 que nous avons étudiés: par pulvérisation cathodique radio-fréquence, réalisée par le LITEN/CEA de Grenoble, et par ablation laser, mise en œuvre par l'Université de Chypre. Puis nous aborderons la technique CP-AFM, que j'ai utilisée tout au long de ma thèse, pour modifier et caractériser, d'une part les surfaces de ces films de Li_xCoO_2 , et d'autre part les empilements de type électrode/film/électrode. Nous mentionnerons aussi plus brièvement plusieurs techniques de caractérisation également mises en œuvre dans le cadre de nos études (XRD, TEM, XPS et SIMS).

Dans la deuxième partie, nous étudierons les propriétés électriques et structurales de films de Li_xCoO_2 . Les films déposés par pulvérisation cathodique par le LITEN/CEA de Grenoble (sur Si uniquement) sont isolants au départ. Nous examinerons l'influence d'un post-recuit sur les changements de leurs propriétés structurales et surtout sur l'évolution de leurs propriétés électriques (conductivité électrique, et aptitude à modification de la surface des films par CP-AFM). En particulier, nous déterminerons une température optimale de recuit. Les films élaborés par PLD ont été déposés sur plusieurs types de substrats (Si, Al_2O_3 , Pt et Au). Sur substrat de Si, les propriétés des films seront comparées à celles des films obtenus par pulvérisation. Sur substrat de Al_2O_3 , nous examinerons notamment l'influence très importante de la température de dépôt des films. Enfin, l'influence d'autres types de substrats (Pt, Au) sera également abordée.

Dans une troisième partie, des essais de commutation d'empilements de taille micrométrique électrode/film/électrode permettront d'observer des différences très notables de comportement en fonction de la nature des électrodes inférieures, ce qui montrera la nécessité de s'attacher à la recherche des mécanismes électrochimiques impliqués, dans l'objectif de l'étude de l'applicabilité potentielle des films de Li_xCoO_2 aux mémoires résistives.

1. MÉTHODES D'ÉLABORATION DES FILMS ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

1.1. Principes d'élaboration des films et de dépôt des électrodes

Les films de Li_xCoO_2 que nous avons étudiés sont préparés par deux méthodes : par pulvérisation cathodique radio fréquence (LITEN/CEA de Grenoble), et par ablation laser (Université de Chypre). Les principes généraux sont brièvement exposés ci-après.

1.1.1 *Pulvérisation cathodique radio fréquence*

Les couches minces sont élaborées par une technique de dépôt physique en phase vapeur dans une enceinte sous vide. Le matériau à déposer se présente sous la forme d'une plaque de 150mm de diamètre et de quelques millimètres d'épaisseur (la cible) collée sur un disque de cuivre refroidi à l'eau (voir figure 2.1). Cette électrode (cathode) est connectée à un générateur, tandis que le porte-substrat (anode) est mis à la terre. La cible est polarisée avec une tension de l'ordre du kilovolt, de manière à créer un champ électrique entre les deux électrodes. Le gaz introduit en faible quantité dans l'enceinte, le plus souvent de l'argon, est ionisé sous l'effet de cette décharge. Le plasma ainsi créé est constitué d'ions et d'électrons qui vont être respectivement attirés par la cible ou par l'anode. Ainsi, les ions vont être accélérés par le champ électrique et, du fait de leur importante énergie cinétique, vont bombarder la cible polarisée négativement. Les atomes de la cible sont alors éjectés et une partie de ce flux se dépose sur le substrat sous forme de couche mince [TINT08].

Dans notre cas, une cible de Li_xCoO_2 de composition stœchiométrique ($x = 1$) est utilisée. Les films sont élaborés dans une atmosphère (2.2 Pa) composée d'un rapport 3/1 d'Ar/O₂. Le dépôt est réalisé à une puissance de 500W (consigne). Les films de Li_xCoO_2 sont déposés uniquement sur substrats de Si dopé, l'épaisseur des films atteignant 60-100 nm.

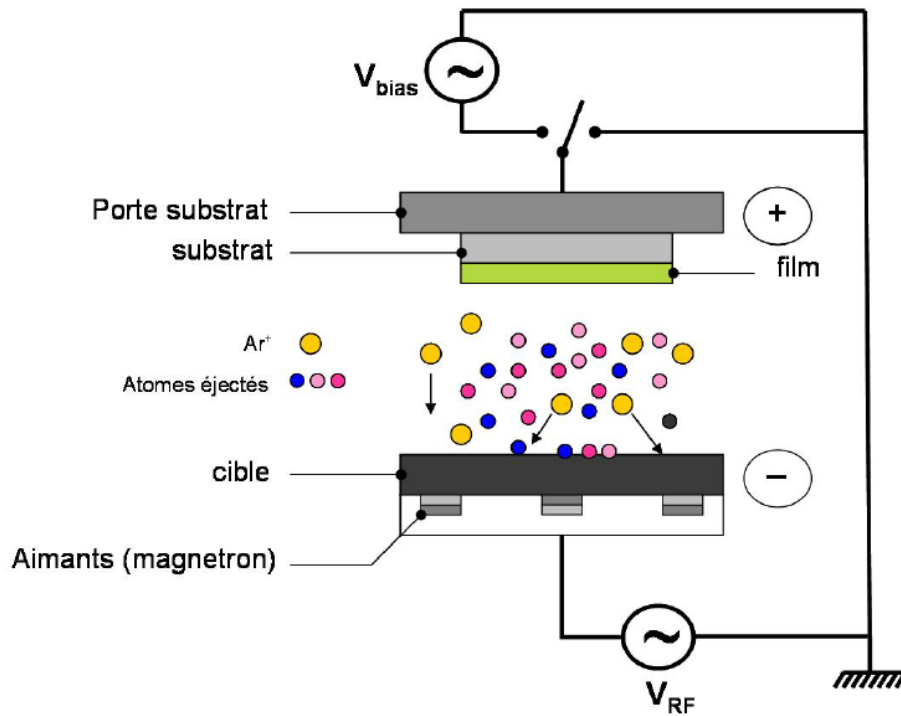


Figure 2.1 : Principe de la pulvérisation cathodique radio-fréquence, d'après [TINT08].

1.1.2 L'ablation laser (*Pulsed Laser Deposition :PLD*)

La technique de dépôt de couches minces par ablation laser (*Pulsed Laser Deposition*, PLD) s'est nettement développée au cours des dernières années, de par sa facilité d'utilisation, et la possibilité de dépôt de matériaux de stœchiométrie complexe. Elle a été la première technique utilisée pour déposer des films minces de supraconducteurs $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Depuis, de nombreux matériaux habituellement difficiles à élaborer par d'autres méthodes (en particulier les oxydes multi-éléments), ont été déposés avec succès par PLD [REIN14].

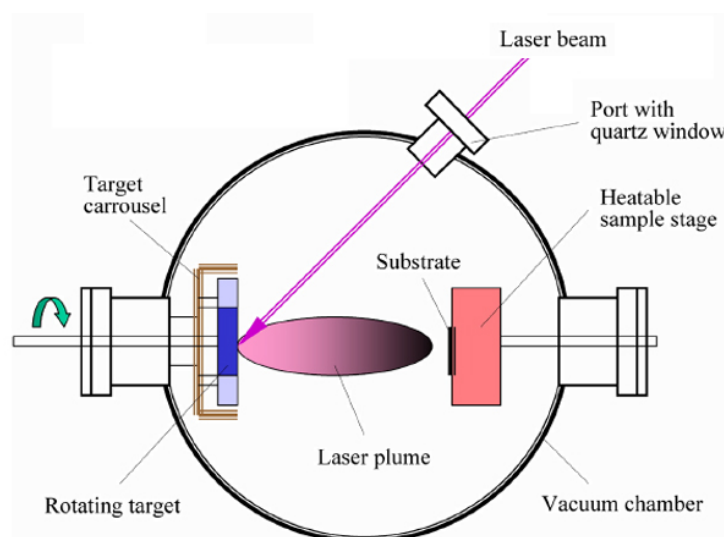


Figure 2.2 : Vue schématique du système de dépôt par PLD, d'après [REIN14].

Le principe schématique de la technique de dépôt par PLD est illustré par la figure 2.2. Dans une chambre sous vide, une cible est frappée par un faisceau laser focalisé (impulsions) de longueur d'onde dans l'ultraviolet : l'interaction photons / cible crée un panache de matériau (plume) qui est éjecté. Cette vapeur est recueillie sur un substrat placé à une courte distance de la cible (typiquement 5 cm [KREB03]). Bien que les processus physiques réels soient assez complexes, on peut considérer que l'éjection du matériau se produit suite à l'explosion rapide de la surface de la cible en raison de l'échauffement provoqué par le faisceau laser. Contrairement à l'évaporation thermique, (qui produit une vapeur dont la composition dépend des pressions partielles des éléments de la cible), la vapeur générée par PLD a une composition similaire à la stœchiométrie de la cible.

Beaucoup de paramètres expérimentaux ont une forte influence sur les propriétés des films élaborés. Tout d'abord, les paramètres propres au laser (flux laser, durée d'impulsion et taux de répétition) peuvent être modifiés. De plus, les conditions de préparation, qui comprennent la température du substrat, la distance cible-substrat, la nature du gaz et la pression dans l'enceinte, sont également très importantes.

Les films minces que nous avons étudiés ont été élaborés au Département de Génie Mécanique de l'Université de Chypre. En utilisant des cibles stœchiométriques de LiCoO_2 , des films ont été élaborés sur Si dopé, sur (0001) Al_2O_3 , Pt et Au. Un laser KrF (COMPex Pro201, $\lambda=248\text{nm}$) fonctionnant à 1 Hz (fluence d'environ $1.1\text{J}/\text{cm}^2$) a été utilisé pour pratiquer l'ablation de la cible à un angle de 45° , avec un nombre total de 1000 impulsions par film. La cible est placée à 37mm de distance du substrat, qui tourne autour de son centre, à 20 tours par minute au cours du dépôt. Avant chaque dépôt, la chambre est mise à une pression $< 5.10^{-6}$ mbar. Pendant le processus de dépôt, la pression d'oxygène dans la chambre a été maintenue constante à 1mbar. Les films ont été élaborés pour différentes températures de dépôt du substrat, dans l'intervalle $300\text{-}800^\circ\text{C}$.

1.1.3 Dépôts des électrodes supérieures (Au) pour des structures MIM

Pour obtenir des empilements de type électrode/film/électrode, les électrodes supérieures (plots d'or) sont déposés sur le film par évaporation au Laboratoire de Physique des Solides (LPS). Les dépôts d'or sont réalisés par évaporation Joule sous vide secondaire (10^{-6} mbar) obtenu par une pompe à diffusion d'huile avec piège à azote.

Un fil d'or, déposé dans une nacelle en tungstène, est sublimé par l'application d'un courant électrique de l'ordre de 200A ($T_{\text{fusion}}(\text{Au}) = 1063^\circ\text{C}$). La distance échantillon-nacelle est d'environ 20cm. L'épaisseur des dépôts, mesurée par la variation de la fréquence de résonance d'un quartz, est de l'ordre de 60nm avec une vitesse de dépôt de 10nm/minute. Pour la taille des électrodes, on utilise des masques solides en nickel, possédant des ouvertures de tailles diverses, de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ à $500 \times 500 \mu\text{m}^2$.



Figure 2.3: Photo du dispositif d'évaporation au LPS

1.2. Techniques de caractérisation

1.2.1 Microscopie à force atomique à pointe conductrice (CP-AFM)

1.2.1.1 Principe de l'AFM classique

Le microscope à force atomique (AFM) a été conçu par Binnig [BINN86] dans les laboratoires d'IBM Zurich. Le principe de fonctionnement de l'AFM classique est illustré sur la figure 2.4, en prenant exemple sur l'AFM utilisé pendant notre étude.

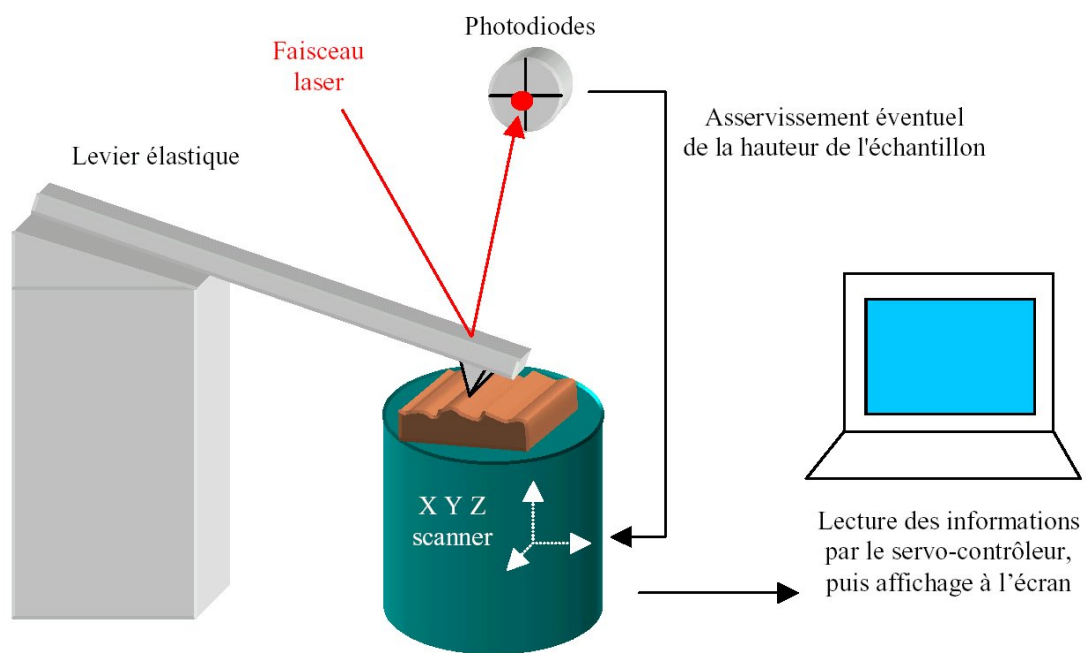


Figure 2.4 : Principe de fonctionnement de l'AFM conventionnel, d'après [SCHN98]

Une pointe sonde de très petites dimensions se trouvant à l'extrémité d'un bras de levier élastique (cantilever), est amenée en « contact » avec l'échantillon.

Un dispositif piézo-électrique (déplacements possibles sur 3 axes) permet à celui-ci d'être déplacé latéralement, ligne par ligne sous la pointe. Afin de repérer la déflexion du cantilever, un faisceau laser généré par une diode laser est réfléchi sur la face supérieure du levier. Ensuite, il est analysé par un ensemble de 4 photodiodes. L'information est ensuite recueillie et traitée par le servo-contrôleur du microscope.

Il existe plusieurs modes opératoires possibles, dont les plus courants sont les suivants :

- mode contact : la pointe reste toujours "en contact" avec la surface,
- mode non-contact : la pointe oscille, sans entrer en contact avec la surface
- mode "tapping" : la pointe oscille, et "touche" la surface en bout de course.

Nous avons toujours travaillé **en mode contact**. Pour un tel mode, il existe deux façons d'opérer pour acquérir une image topographique :

- à hauteur constante : l'image topographique est créée point par point à partir de l'information des variations de la déflexion du levier (la force d'appui varie donc),
- à **déflexion constante** (c'est le mode que nous avons utilisé) : une boucle d'asservissement agit sur le déplacement vertical de l'échantillon via le dispositif piézo-électrique, permettant ainsi de maintenir constante la déflexion du levier. Le déplacement vertical du piézo-électrique constitue dans ce cas l'information utile à la constitution progressive de l'image topographique.

1.2.1.2 Ordres de grandeur de la résolution topographique

La résolution topographique dépend d'abord de la surface de contact pointe-échantillon. Pour pouvoir estimer la dimension de la zone de contact mécanique pointe / surface, on peut supposer que l'extrémité de la pointe possède une symétrie de révolution, comme le montre la figure 2.5 suivante.

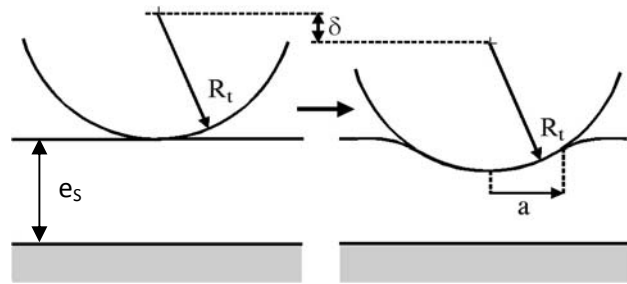


Figure 2.5 : schéma de la modélisation du contact mécanique pointe / surface

e_s : épaisseur de la couche du matériau de contact de l'échantillon

R_t : rayon de courbure de la pointe.

δ : approche mutuelle des deux corps

Dans le cas élastique, la surface de contact peut être connue, moyennant un certain nombre de conditions restrictives. Le rayon de contact a est estimé grâce aux formules de Hertz [JOHN 85]. Compte tenu des forces mises en jeu (quelques centaines de nN), cela conduit à des rayons de contact de quelques nanomètres au maximum.

Nous pourrions a priori penser que ce rayon est la limite théorique inférieure de la résolution pouvant être atteinte. Cela dépend en fait aussi de la rugosité de la surface. Si celle-ci est relativement plane (la rugosité ne dépassant pas quelques Å), la résolution peut être atomique. Par contre, si la rugosité de la surface n'est pas négligeable devant le rayon de courbure de la pointe, l'image topographique acquise par l'AFM ne reproduit pas fidèlement la topographie réelle. Il peut alors y avoir apparition "d'artefacts" sur l'image. Ce phénomène est encore accentué lorsque la pointe n'est pas constituée d'une seule partie, mais de plusieurs parties convexes pouvant entrer en contact avec la surface à analyser. La figure 2.6 ci-après illustre bien les situations extrêmes que l'on peut typiquement rencontrer.

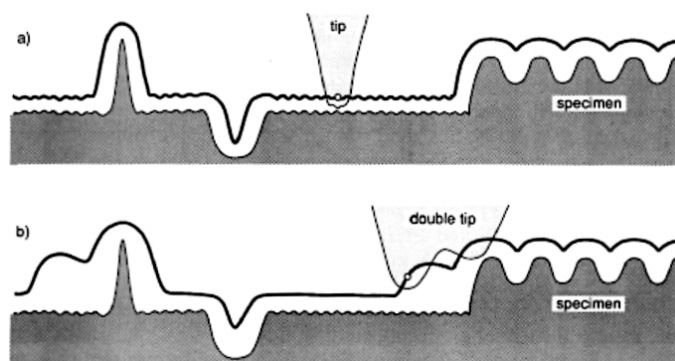


Figure 2.6 : schéma de l'allure des profils enregistrés par : a) une pointe "unique",
b) une pointe "multiple" d'après [WIES92]

On voit avec la figure 2.6, qu'il faut interpréter les images topographiques avec précaution, car les phénomènes de déformation et d'artefacts peuvent être fréquents. En particulier, si des motifs répétitifs apparaissent sur une image topographique, il se peut qu'il s'agisse en fait de motifs dus à la géométrie de la pointe.

1.2.1.3 Principe de l'AFM à pointe conductrice (CP-AFM)

La technique de l'AFM à pointe conductrice permet d'obtenir simultanément, en plus de la cartographie topographique, une image relative à la résistance de contact locale. La figure 2.7 présente schématiquement la technique CP-AFM utilisée : l'ensemble pointe + bras de levier est rendu conducteur. Lorsque le contact est établi à la force choisie, on applique une tension V entre l'échantillon et la pointe. Le courant i qui est alors recueilli, traduit la résistance apparente de contact locale $R (= V / i)$ et, en l'enregistrant en chaque point de mesure de hauteur, on obtient une cartographie simultanée de la topographie et de la résistance locale de la surface étudiée (échelle logarithmique).

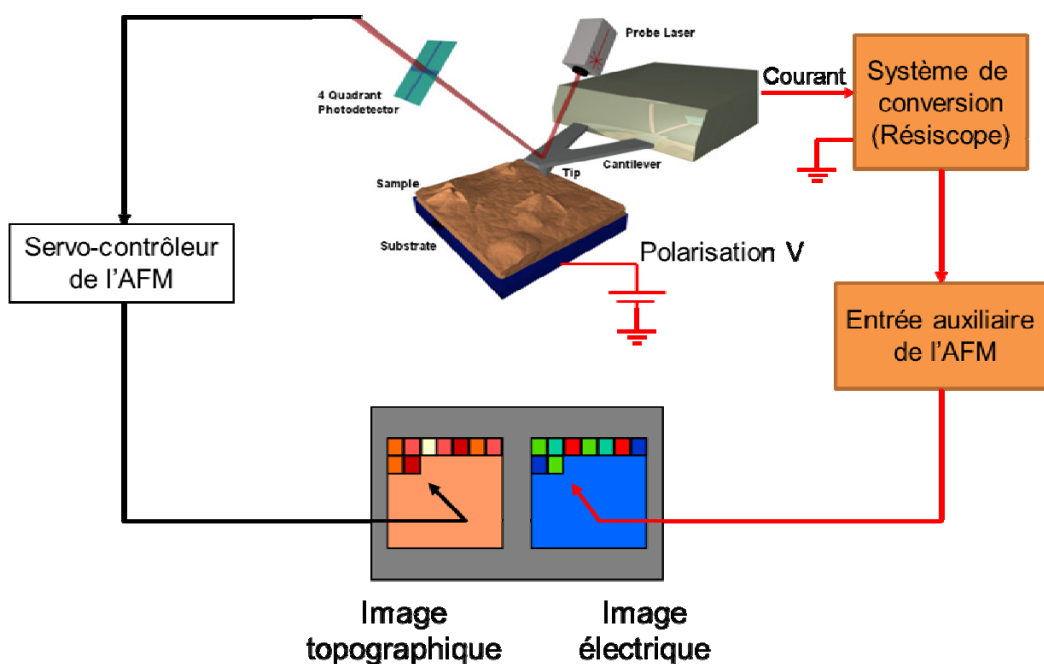


Figure 2.7 : Schéma du principe de fonctionnement de l'AFM à pointe conductrice

Le Résiscope, développé au LGEP, permet de couvrir une gamme de résistance de contact allant de 10^2 à $10^{12}\Omega$. Les performances atteintes par ce dispositif (mesure sur 10 décades à des fréquences de balayage jusqu'à 5Hz) ont permis de placer ce système au tout premier plan, dans le monde, parmi ceux existant actuellement.

Le dispositif (CP-AFM) a été utilisé tour à tour comme outil de nanomodification, puis comme outil de visualisation des modifications précédemment réalisées sur les surfaces de Li_xCoO_2 . Nous avons utilisé des pointes en silicium dopé recouvert de diamant dopé (appelées pointes diamant) dans toutes les caractérisations et modifications des surfaces de Li_xCoO_2 . Pour établir un contact avec des électrodes métalliques en or déposées sur des films, nous avons utilisé des pointes diamant, ou parfois en Pt-Si ou Pt-Ir (plus conductrices que les pointes diamant).

1.2.2 Diffraction des rayons X (XRD)

La méthode générale consiste à éclairer l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des *maxima* dans certaines directions : des interférences sont constructives, si elles respectent la loi de Bragg (figure 2.8 ci-dessous).

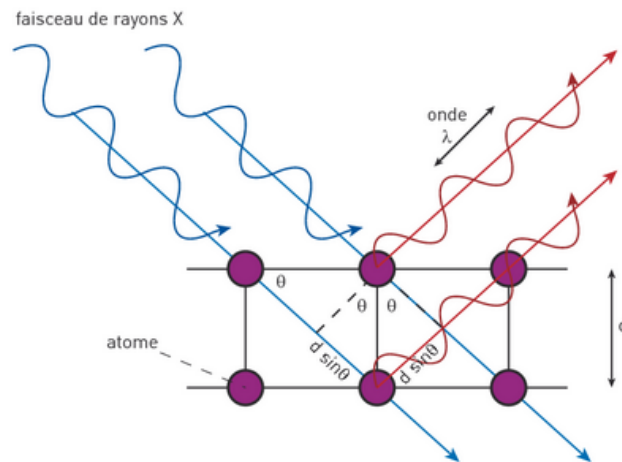


Figure 2.8: Principe de la loi de Bragg : les interférences (faisceau réfléchi, en rouge) sont constructives, si la loi $2d \sin \theta = n\lambda$ est vérifiée (n entier).

La méthode XRD permet notamment d'identifier les phases cristallines de matériaux cristallisés ou partiellement cristallisés, d'obtenir des mesures quantitatives des champs de contrainte et de déterminer l'orientation cristalline (texture).

1.2.2.1 XRD en géométrie Bragg-Brentano

C'est le montage le plus courant. Soit le tube de rayons X et le détecteur bougent symétriquement, l'échantillon restant immobile (configuration θ - θ), soit le tube reste fixe et ce sont l'échantillon et le détecteur qui bougent (configuration θ - 2θ) [DEUN14].

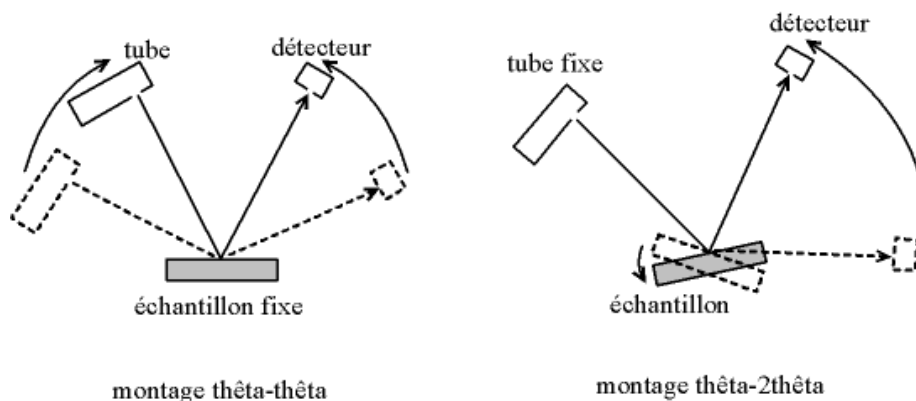


Figure 2.9 : Schéma de la méthode en géométrie Bragg-Brentano, en configuration θ - θ (à gauche), et en configuration θ - 2θ (à droite), d'après [DEUN14]

1.2.2.2 XRD en transmission

Dans le cas de films dont l'orientation (003) est parallèle au plan du substrat (voir figure 2.10) cette méthode permet de mettre en évidence la raie (003). Un faisceau de rayons X traverse de part en part le film (qui est perpendiculaire au faisceau), et forme des anneaux de diffraction sur un détecteur (figure 2.11).

L'équipement est placé sur un générateur à anode tournante avec une cible en molybdène (40kV, 40mA) et une optique multicouche parabolique permet de sélectionner la raie d'excitation K_α du molybdène (longueur d'onde : 0,07107nm) et délivre un faisceau parallèle. Le détecteur est un MAR345 (plaque photo-stimulable de 345mm de diamètre avec dispositif de lecture intégré). Dans notre cas, l'énergie de tels photons X (18,4 keV) permet de passer de façon satisfaisante au travers du substrat de silicium.

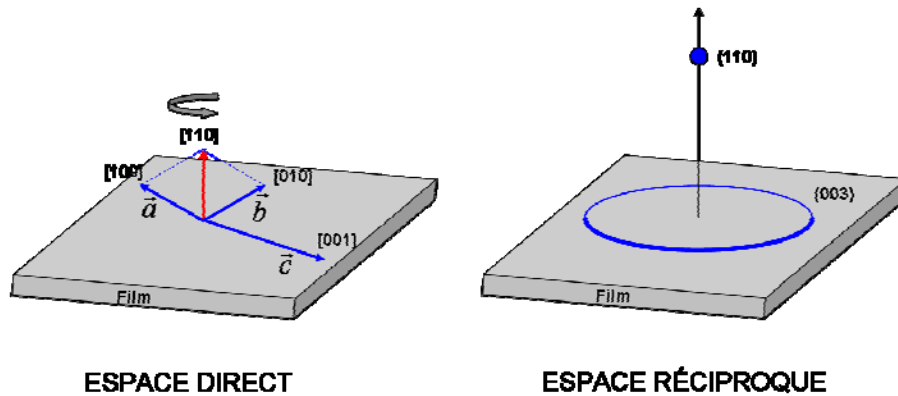


Figure 2.10 : A gauche : représentation schématique d'un film obtenu pour une orientation (003) dans le plan (orientation (110) normale au plan). Les vecteurs a , b , et c sont les vecteurs de base de la maille hexagonale de LiCoO_2 . A droite : représentation schématique d'une partie de l'espace réciproque associé à l'échantillon. La réflexion (110) associée aux différents domaines cristallins reste concentrée en un point. La réflexion (003) se retrouve sur un cercle.

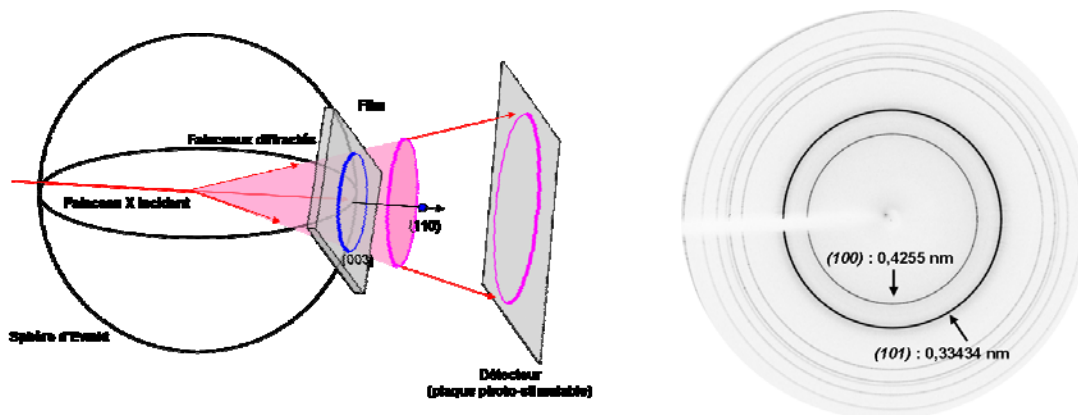


Figure 2.11. A gauche : géométrie de diffraction utilisée pour visualiser la partie de l'espace réciproque associée à la raie (003) (incidence normale). L'échantillon (substrat+film) est normalement au centre de la sphère d'Ewald, d'où partent les rayons X diffractés. Mais l'origine de l'espace réciproque du film est souvent mise à l'extrémité de la sphère d'Ewald, pour déterminer les points du réseau de diffraction. A droite : exemple de cliché dans le cas de l'utilisation d'un standard de quartz.

1.2.3 Microscopie Electronique à Transmission (TEM)

Le principe du microscope électronique en transmission (TEM) a été mis au point en 1931 par Max Knoll et Ernst Ruska. Un faisceau d'électrons, extraits d'un filament par chauffage (ou effet de champ) et accélérés par une forte tension (de l'ordre de 50.000 à 3.000.000 V) au niveau du canon, est focalisé par des champs magnétiques [ECP14]. Ce faisceau éclaire un échantillon mince (de 10 à 100 nm d'épaisseur). Les électrons, qui interagissent fortement avec la matière traversée, sont ensuite repris par un jeu de lentilles. Un diagramme de diffraction est formé dans le plan focal arrière de l'objectif, et la recombinaison des faisceaux diffractés forme une image agrandie sur un écran fluorescent, qui convertit les électrons en un signal de lumière visible (figure 2.12). Cette image donne des informations sur la microstructure des matériaux.

L'amélioration des performances par rapport à un microscope optique tient à la très faible longueur de l'onde associée à l'électron accéléré : de l'ordre de 1 picomètre (10^{-12} m) contre 500 à 800 nanomètres (environ 10^{-7} m) pour les photons de la lumière visible.

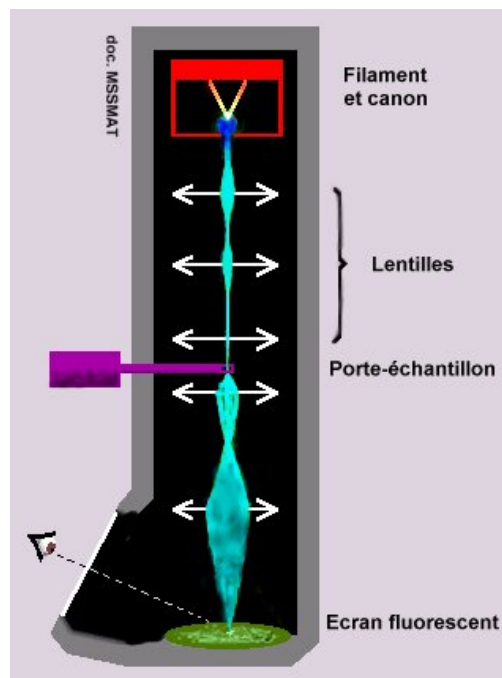


Figure 2.12: Schéma du principe de fonctionnement du TEM, d'après [ECP14].

1.2.4 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La technique XPS a été développée dans les années 1950 par K. Siegbahn et son groupe de recherche. Le principe [SCI14] est basé sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis depuis les premières couches atomiques d'un matériau sous l'impact d'un faisceau de photons X (XPS) ou UV (UPS) d'énergie $h\nu$ (figure 2.13 ci-dessous). Tout électron de cœur ou de valence ayant une énergie de liaison inférieure à $h\nu$ peut être éjecté. Cette énergie, caractéristique des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments est alors accessible par la relation de conservation de l'énergie : $E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}} - W$.

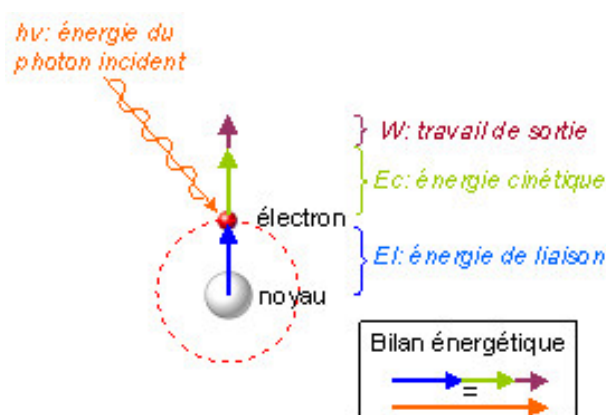


Figure 2.13 : Principe général de l'XPS : éjection d'un électron par un photon $h\nu$, d'après [SCI14]

La spectroscopie XPS permet donc de mesurer le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des électrons. Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique, cette méthode spectroscopique permet d'analyser précisément la nature chimique d'un matériau donné [IRAM14].

Dans notre cas, nous avons utilisé cette méthode pour déterminer des profils de concentration, en fonction de la profondeur (par décapage ionique avec des ions Ar), de divers éléments chimiques constitutifs des films de Li_xCoO_2 (sauf le lithium, étant donné son très faible coefficient de sensibilité).

1.2.5 Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS)

La spectrométrie de masse à ionisation secondaire (Secondary Ion Mass Spectrometry : SIMS) est un procédé d'analyse de surface qui consiste à bombarder la surface de l'échantillon à analyser avec un faisceau d'ions (ions Oxygène ou Césium par exemple). L'échantillon est alors pulvérisé, et une partie de la matière pulvérisée est ionisée. Ces ions secondaires sont alors accélérés vers un spectromètre de masse qui permettra de mesurer la composition élémentaire, isotopique ou moléculaire de la surface de l'échantillon [WIKI14].

Le SIMS permet d'obtenir des limites de détection d'éléments entre 10^{12} et 10^{16} atomes/ cm^3 . Du fait de la pulvérisation de la surface de l'échantillon, la technique permet la reconstitution de "profils en profondeur" jusqu'à une profondeur de 10 μm .

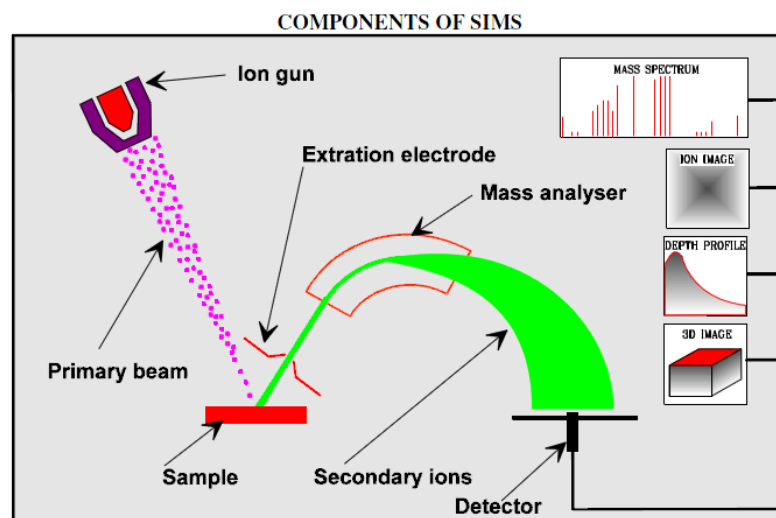


Figure 2.14 : Schéma simplifié du principe général de la technique SIMS, d'après [SIMS14]

Dans notre objectif, nous utiliserons le SIMS pour obtenir des profils en profondeur, dans les empilements $\text{Au/Li}_x\text{CoO}_2/\text{Si}$.

2. CARACTÉRISATIONS ET MODIFICATIONS DE SURFACE

2.1. Films de Li_xCoO_2 déposés par pulvérisation cathodique (Liten) sur substrats de Si (111) dopé.

Les films ont été élaborés par pulvérisation cathodique radio-fréquence, par le LITEN, sur des wafers (diamètre 4 pouces) de silicium dopé p++ (résistivité $\rho \leq 5.10^{-3} \Omega.\text{cm}$ d'après le fournisseur), le silicium étant orienté (111). D'après la littérature, un recuit à 500°C pendant une heure est préconisé [TINT08] pour obtenir les bonnes propriétés d'intercalation. Nous avons donc étudié et comparé les films avant et après ce type de traitement thermique.

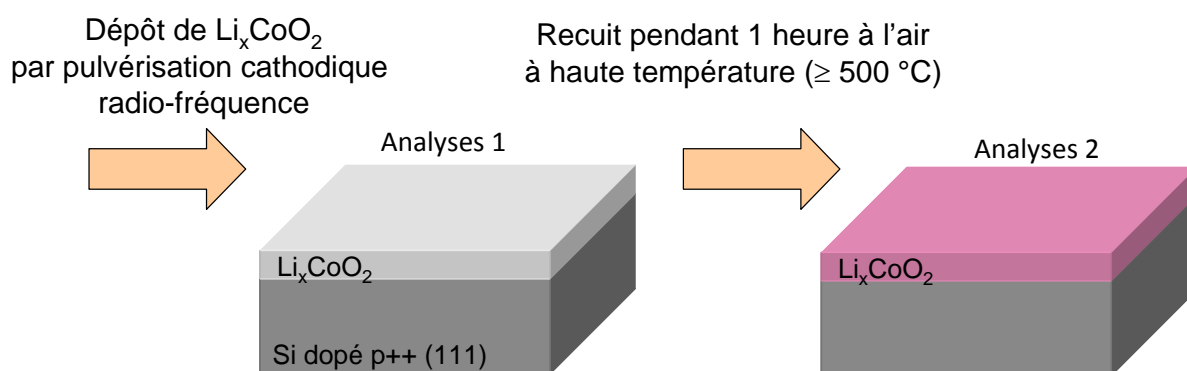


Figure 2.15 : Description schématique de l'enchaînement de l'élaboration / traitement thermique. Les caractérisations sont réalisées a) après dépôt, avant traitement thermique (analyses 1), et b) après traitement thermique (analyses 2).

2.1.1 Observations par CP-AFM, de la surface des films avant et après recuit de 500°C pendant 1 heure.

Les surfaces des films ont été examinées, par CP-AFM, avant et après recuit, pour examiner l'influence du recuit sur la topographie et la conductivité de la surface des films. La figure 2.16 donne ci-après montre un exemple de résultat typiquement obtenu.

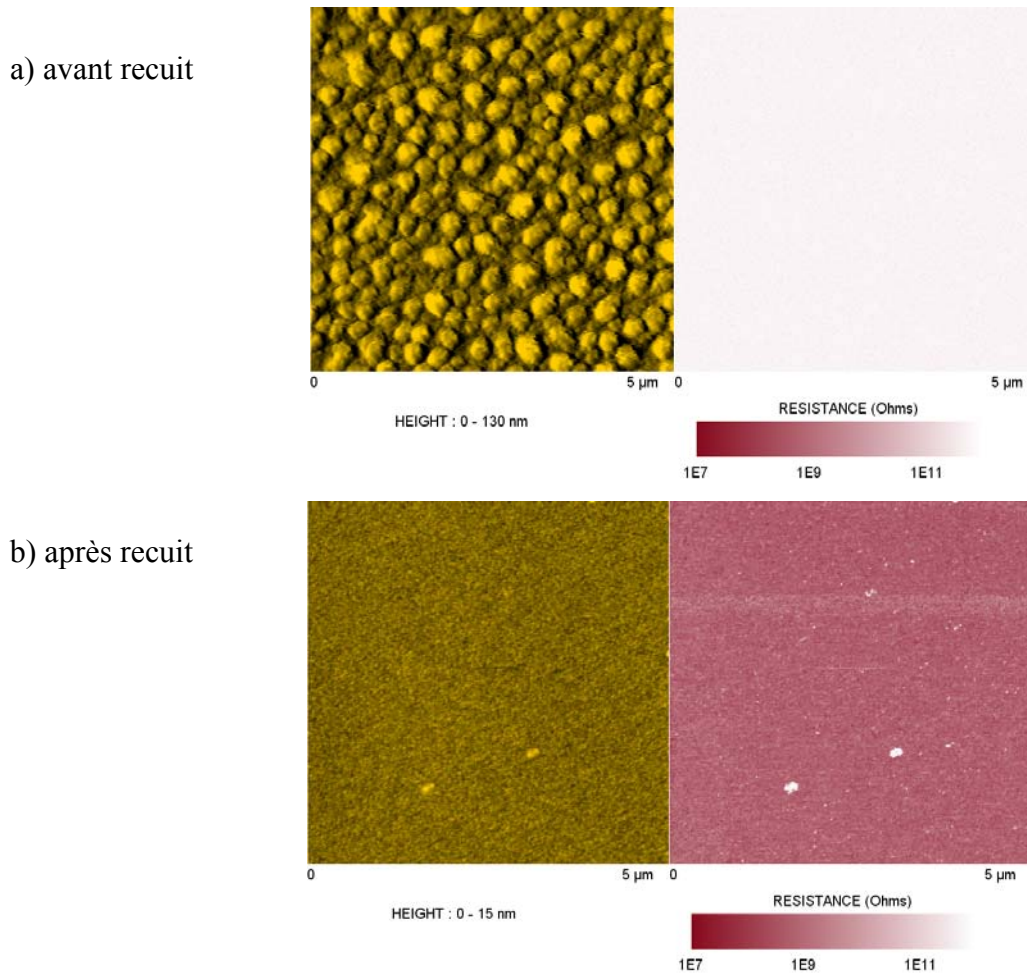


Figure 2.16 : images topographique (à gauche) et électrique (à droite) de la surface d'un film de Li_xCoO_2 a) avant recuit b) après recuit pendant 1 heure à l'air, à 504°C.

Comme le montre la figure 2.16, la topographie avant recuit, d'apparence assez bosselée, est caractérisée par une rugosité importante, $R_q = 19 \text{ nm}$. Sur le plan électrique, la surface est complètement isolante : $\langle \text{Log}(R) \rangle = 11.8$ (qui correspond aux limites de détection du Résiscope utilisé). Par contre, après recuit, la rugosité de la surface a nettement diminué ($R_q = 1 \text{ nm}$), et la surface apparaît conductrice : $\langle \text{Log}(R) \rangle = 8.8$. On peut donc en déduire ici, que le recuit après élaboration est indispensable pour rendre le matériau électriquement conducteur. Les paragraphes suivants ont pour objectif de déterminer la structure des films, puis d'affiner la température de recuit (pour un temps de recuit d'une heure).

2.1.2 Structure des films avant et après recuit

Les films ont d'abord été analysés par XRD en utilisant la configuration Bragg-Brentano, à l'Institut d'Electronique Fondamentale.

2.1.2.1 Analyse des films par XRD en géométrie Bragg-Brentano

Les diagrammes suivants (figure 2.17) ont été obtenus pour des films avant recuit, et recuits à diverses températures (504, 542, 558 et 562°C). Les diagrammes ne montrent pas de pic relatif à Li_xCoO_2 . Seuls les pics dus à la présence du substrat de Si (111) apparaissent.

Ayant supposé que les films, même recuits, sont dans un état trop peu cristallisé, nous avons alors étudié l'influence du temps de recuit pour une température de recuit de 550°C. Comme illustré sur la figure 2.18, après un recuit de 24h, un pic de très faible amplitude apparaît, correspondant à la raie (101) à $2\theta = 38^\circ$.

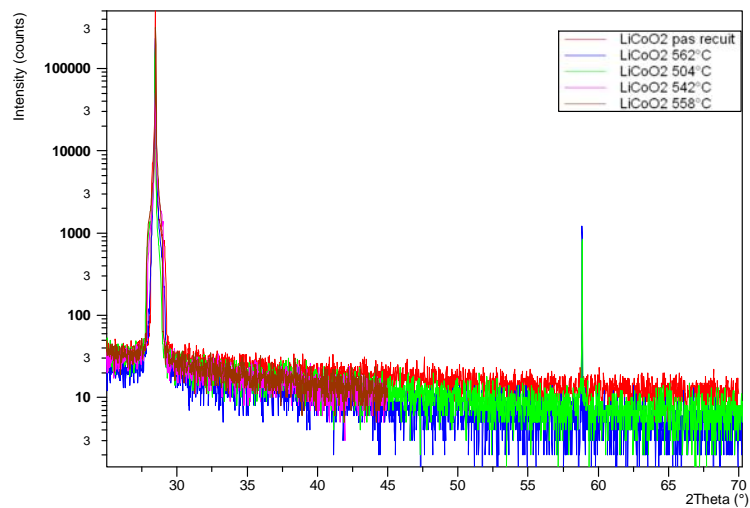


Figure 2.17 : Diagrammes XRD des films de Li_xCoO_2 , avant et après recuit (à 504, 542, 558 et 562°C).

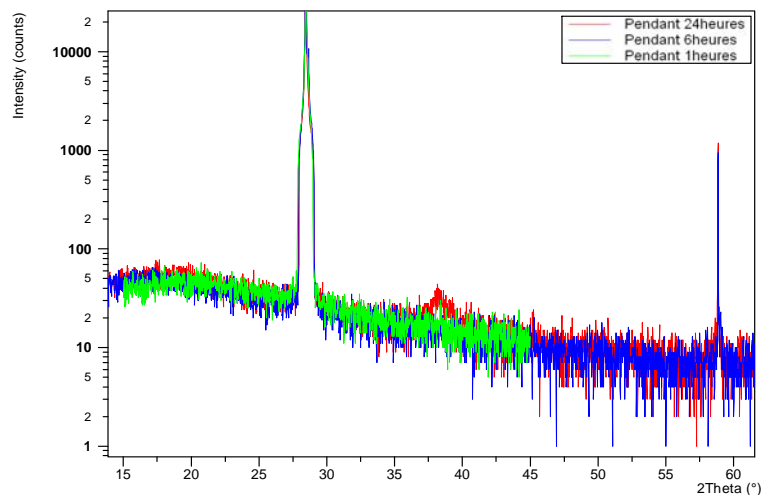


Figure 2.18 : Diagrammes XRD des films de Li_xCoO_2 pour trois durées de recuit différentes : 1h, 6h et 24h (température de 550°C)

Ces résultats sont-ils dus au fait de la cristallisation insuffisante des films, ou au fait que l'orientation moyenne de l'axe c est parallèle au plan des films, ce qui expliquerait l'absence de la raie (003) ? Cette question nous a amenés à examiner les films par XRD en transmission à la section suivante.

2.1.2.2 Analyse des films par XRD en transmission

Les analyses précédentes n'ayant pas permis d'observer la présence de la raie (003), les films ont été examinés par ce mode au Laboratoire de Physique des Solides. Un anneau correspondant à la raie (003) du Li_xCoO_2 est bien observé (figure 2.19). Cela confirme l'orientation de l'axe c , parallèlement à la surface du silicium. La figure ci-dessous montre un exemple de diagramme de diffraction obtenu.

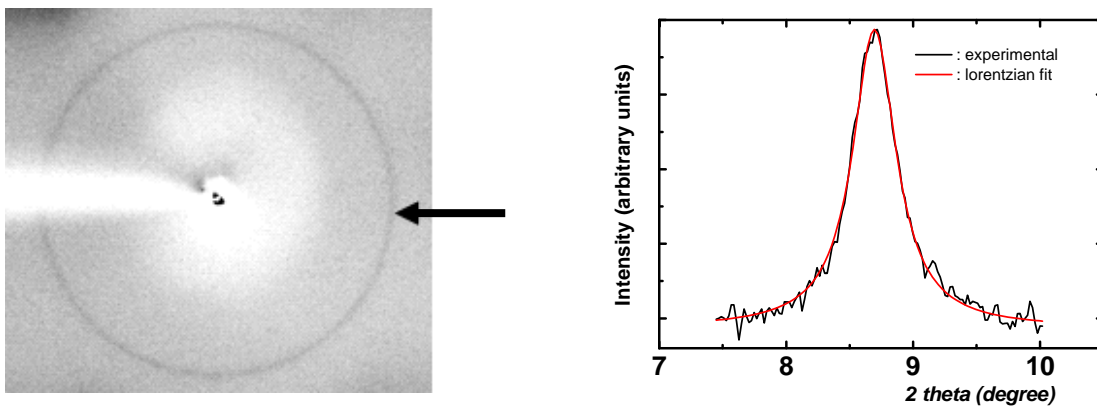


Figure 2.19: Cliché de diffraction obtenu sur un échantillon de $\text{Li}_x\text{CoO}_2/\text{Si}(111)$. L'anneau (flèche noire) correspond à la raie (003) du film. A droite : spectre radial de diffraction XRD autour du pic (003) de Li_xCoO_2

En faisant un zoom autour du pic (003), nous pouvons estimer celui-ci localisé à $2\theta = 8.7^\circ$. Le paramètre c déduit est de 1.408nm (la longueur d'onde est K_{α} , égale à 0.0709 nm) ce qui correspond à une stœchiométrie x des films de Li_xCoO_2 égale à environ 0.95, d'après [MENE99].

2.1.2.3 Analyse des films par TEM, avant et après recuit.

Les films ont été examinés avant et après recuit par TEM (à l'Université de Chypre), afin de pouvoir mieux étudier l'influence du recuit sur leur structure. Les figures 2.20 et 2.21 ci-après illustrent le résultat des analyses.

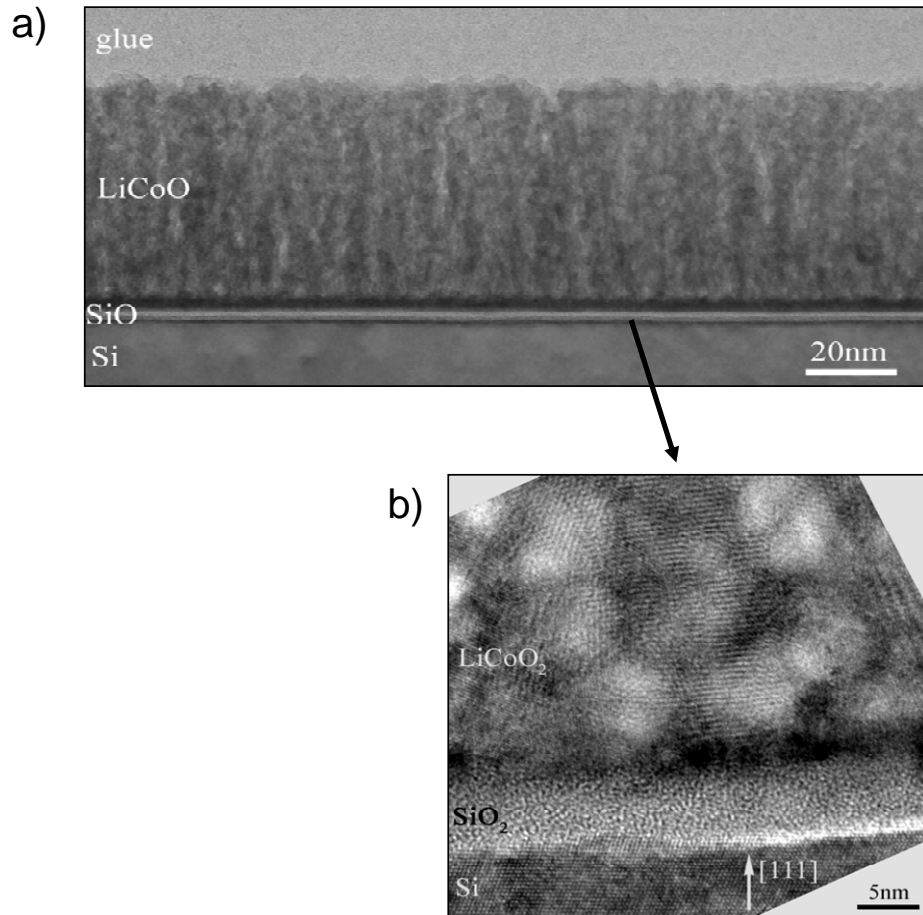


Figure 2.20 : Image TEM d'un film de Li_xCoO_2 avant recuit. b) Agrandissement près de l'interface Li_xCoO_2 / Si.

L'épaisseur du film est ainsi estimée à environ 60nm. D'autre part, nous observons la présence d'une couche native d'environ 5 nm de SiO_2 . La microstructure du film est très bien révélée par les images. La structure du film apparaît globalement colonnaire (figure 2.20a).

Un zoom permet d'observer que le film est structuré sous forme de nanocristaux "sphériques" (cristallites) de taille approximative 5nm, qui présentent des orientations complètement aléatoires.

Le même examen a été réalisé sur un film après recuit à 550°C pendant 1 heure. La figure 2.21 ci-dessous montre les résultats obtenus.

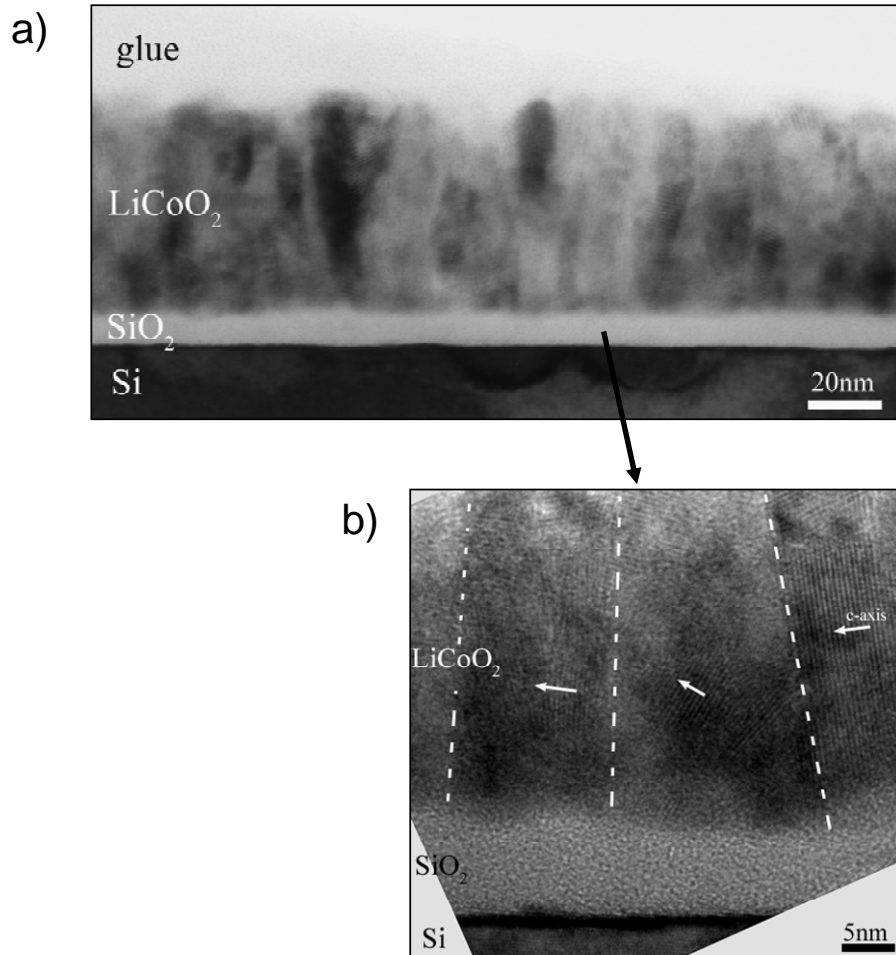
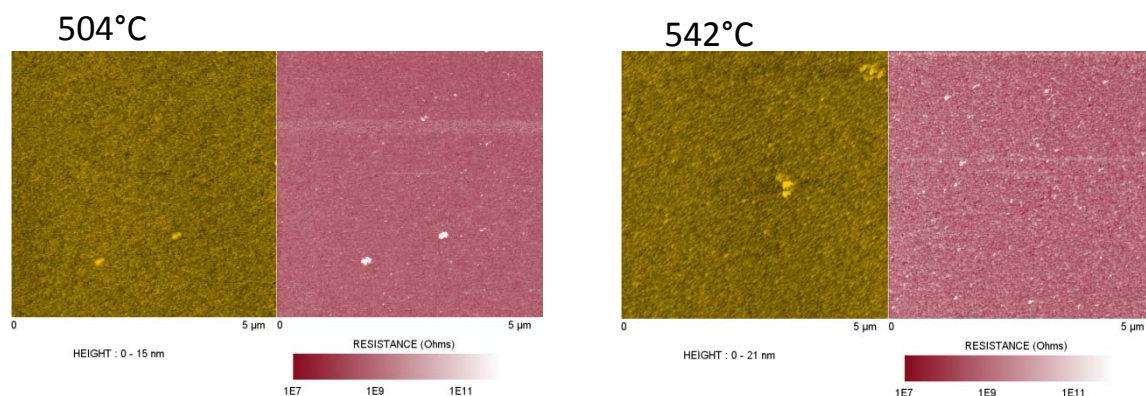


Figure 2.21 : Image HT-TEM d'un film de Li_xCoO_2 après recuit à 550°C sous air, pendant 1 heure. b) Agrandissement près de l'interface Li_xCoO_2 / Si.

Après le traitement thermique, il y a présence de cristaux colonnaires d'une largeur de 5 à 25nm (figure 2.21a). D'autre part, l'épaisseur de la couche de SiO_2 amorphe a nettement augmenté, atteignant environ 15nm. La taille des cristallites est supérieure à celle avant recuit. D'autre part, ces cristallites ne sont plus orientées aléatoirement. Leur axe c est en moyenne parallèle à l'interface film/substrat, comme indiqué par les flèches blanches dans la figure 2.21b. Le recuit permet donc l'amélioration de la cristallisation des films et l'orientation de l'axe c, ce qui peut expliquer le caractère conducteur des films après recuit.

2.1.3 Influence de la température de recuit sur la conductivité des films en surface

Le recuit préconisé précédemment permet d'obtenir des films "assez" conducteurs. Dans ce paragraphe, les films ont été recuits à diverses températures, sur une plage de 500°C à 700°C, afin d'observer l'évolution de la conductivité des films sur cette plage de température de recuit. Les images réalisées par CP-AFM sont données ci-après.



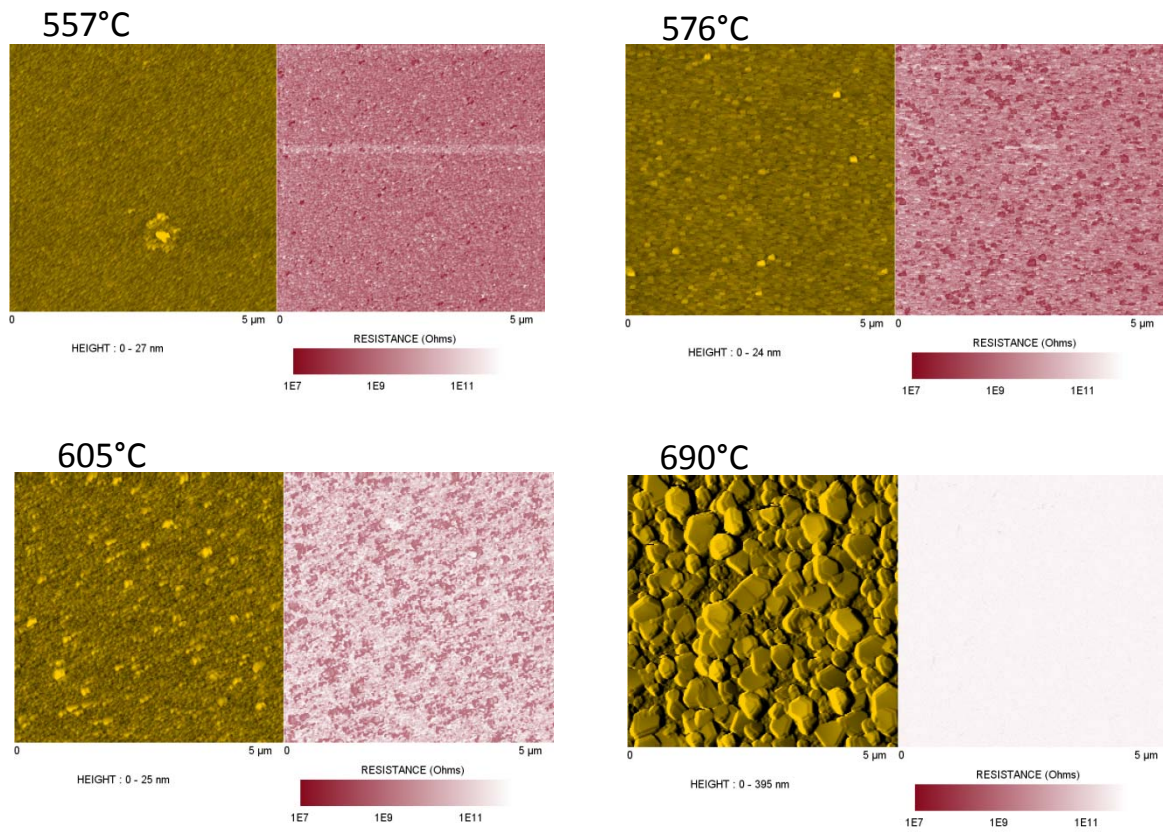


Figure 2.22 : images topographique et électrique de la surface de films de Li_xCoO_2 après recuit pendant 1 heure à l'air, à des températures dans l'intervalle $[504^\circ\text{C} - 690^\circ\text{C}]$.

Les évolutions de la rugosité (R_q , en nm) et celle de la résistance de contact (R , en Ω) dans l'intervalle $[504^\circ\text{C} \text{ à } 576^\circ\text{C}]$ sont illustrées par les graphes de la figure 2.23 ci-après. On observe que sur le plan topographique, les films ont une rugosité faible ($\approx 1\text{nm}$), sauf pour des températures de recuit supérieures à 600° . Notamment, pour une température de recuit autour de 700°C , la structure de la surface a complètement changé. D'autre part, les films les plus conducteurs sont ceux recuits dans l'intervalle $500\text{-}550^\circ\text{C}$.

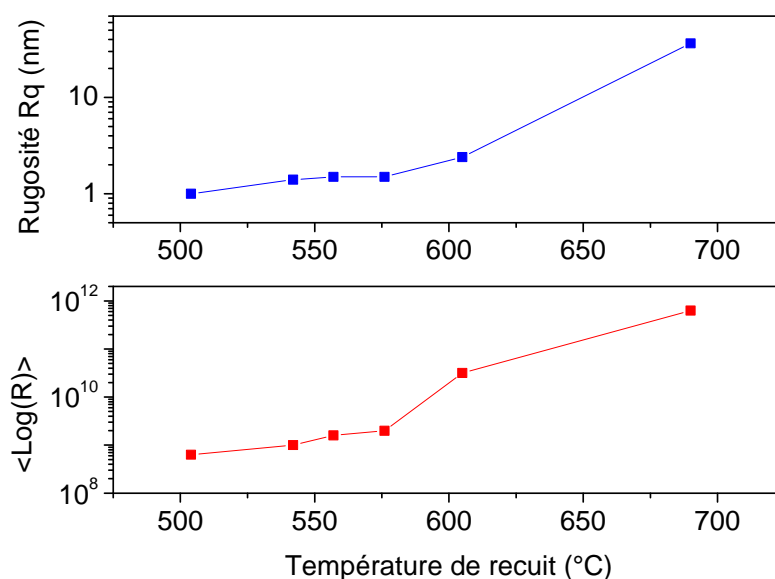


Figure 2.23: Graphes de la rugosité (en haut), et de la conductivité (résistance de contact, en bas) de films de Li_xCoO_2 après recuit pendant 1 heure à l'air, à des températures dans l'intervalle [504°C – 690°C].

2.1.4 Influence de la température de recuit sur la modifiabilité (par CP-AFM) de la conductivité de la surface des films de Li_xCoO_2 .

Nous avons vu précédemment l'évolution de la conductivité des films dans l'intervalle de températures de recuit [500-700°C]. Or, l'objectif final est de pouvoir étudier l'applicabilité potentielle des films aux mémoires résistives ; il faut donc qu'il y ait commutation de résistance dans la configuration de cellules MIM (électrode/film/électrode). De ce fait, la question qui apparaît est la suivante : y a-t-il une plage de températures optimale de recuit, pour laquelle les commutations seront optimales ?

Nous avons vu au chapitre 1, que la conductivité des films dépend de l'état d'oxydation du cobalt. Nous faisons donc l'hypothèse que la possibilité de modifier la conductivité en surface de films par une pointe CP-AFM est corrélée à la possibilité de commutation de résistance dans la configuration MIM (qui fait aussi intervenir l'oxydo-réduction du cobalt, bien que les réactions couplées ne soient pas les mêmes dans les deux configurations).

C'est la raison pour laquelle nous étudions ci-dessous, l'influence de la température de recuit sur la **modificabilité** de la conductivité de la surface des films de Li_xCoO_2 .

Dans une première étape, une tension substrat/pointe de respectivement +8V (-8V) a été appliquée pendant le balayage de la pointe sur la surface, sur une zone carrée totale de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$. Dans une 2^{ème} étape, une zone plus large ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) incluant la région précédente, a été balayée avec une tension plus faible (+1V), afin de caractériser ("lire") les modifications éventuelles précédemment réalisées, sans modifier davantage le matériau. La "modificabilité" (leur aptitude à être modifiés) des films recuits pour diverses températures (504°C, 542°C, 557°C, 576°C) est ainsi analysée par CP-AFM ; les résultats sont illustrés par la figure 2.24.

On constate qu'un recuit de 504°C ne semble pas suffisant pour modifier la surface par une tension de +8V, et la surface n'est pas non plus rendue complètement isolante pour une tension de -8V. Pour un recuit de 576°C, il en va de même (les zones sont d'autre part moins homogènes sur l'image électrique). C'est sur l'intervalle de température de [542-557°C], que la modificabilité apparaît la meilleure. C'est la raison pour laquelle c'est une température de recuit de 550°C qui sera mise en œuvre (chapitre 3) pour étudier la commutation de résistance d'empilements électrode/film/électrode pour ce type de films.

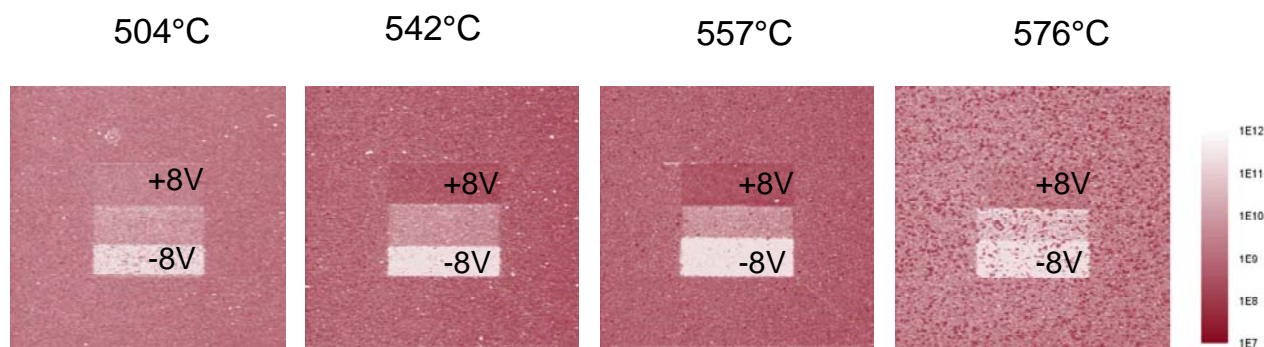


Figure 2.24 : images électriques (tension de caractérisation : +1V) de surfaces ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de films de Li_xCoO_2 après application de tension de +8 V (-8V) sur des zones de $4 \times 2 \mu\text{m}^2$. La modificabilité est observée en fonction de la température de recuit, dans l'intervalle [504°C – 576°C].

2.1.5 Conclusions sur les films de Li_xCoO_2 déposés par pulvérisation cathodique

Par CP-AFM, nous avons observé que le recuit après élaboration, est indispensable pour que les films deviennent électriquement conducteurs. Par XRD et TEM, nous avons également observé que, sur le plan structural, le recuit permet l'amélioration de la cristallinité des films et l'orientation de l'axe c *dans le plan* des films. De plus, l'interface film/Si, constituée d'une couche native de SiO_2 d'épaisseur $< 5\text{nm}$, s'épaissit fortement, pour atteindre environ 15nm après recuit. Enfin, une plage de température de recuit [$540\text{-}560^\circ\text{C}$] a été déterminée, permettant une meilleure modifiabilité de la conductivité des films en surface.

2.2. Films de Li_xCoO_2 déposés par ablation laser (PLD) par l'Université de Chypre, sur divers types de substrats

Des films de Li_xCoO_2 ont été déposés par ablation laser (PLD) sur des substrats de silicium dopé. Cela nous a permis de comparer les résultats obtenus par cette méthode, avec ceux obtenus par pulvérisation cathodique radio-fréquence, précédemment exposés. De plus, ces films ont également été déposés sur d'autres substrats, notamment sur saphir, platine et or, pour étudier l'effet du substrat sur la commutation de résistance d'empilements.

2.2.1 Films de Li_xCoO_2 déposés par PLD sur substrats de Si (111) dopé

Quelques rares essais de dépôts ont été réalisés sur du silicium dopé positivement (p^{++}), et n'ont pas montré de différences de comportement sur la conductivité et la modifiabilité des surfaces analysées, par rapport à des substrats n^{++} . La plus grande disponibilité de substrats dopés n^{++} explique que ce sont les résultats des analyses des films déposés sur Si (n^{++}) qui seront présentés.

2.2.1.1 Caractérisations, par CP-AFM, de films de Li_xCoO_2 déposés par PLD sur Si (111)

Sur le plan topographique, les films présentent une rugosité proche de 1nm, sauf pour les films déposés à 500°C ou plus, comme le montrent les figures 2.25 et 2.26 ci après.

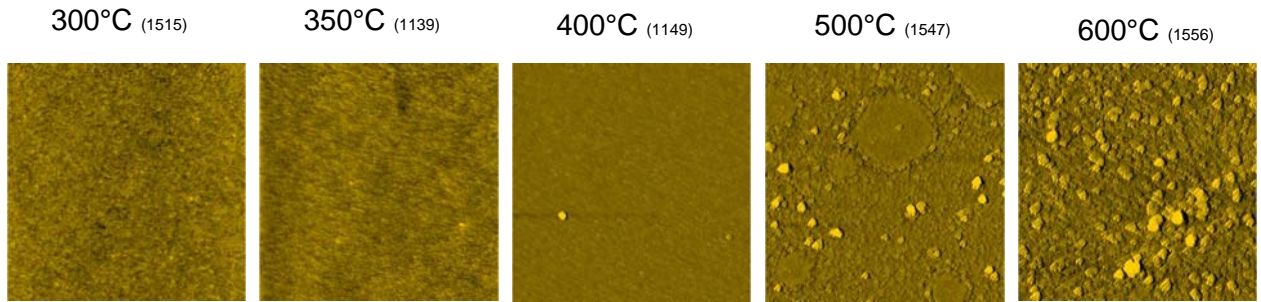


Figure 2.25: Images topographiques, par AFM, de films de Li_xCoO_2 déposés par PLD sur Si(111) dopé n++

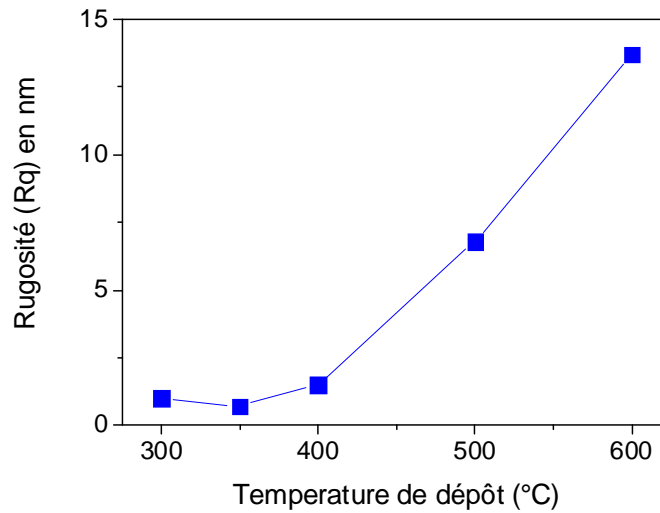
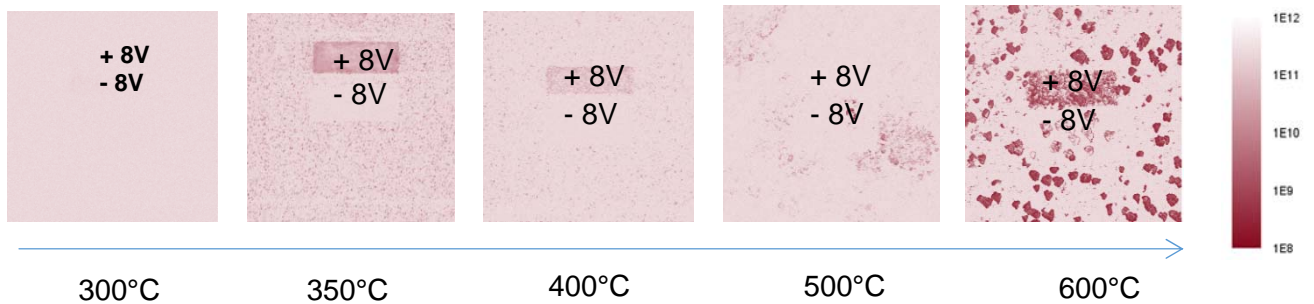


Figure 2.26: Rugosité des films de Li_xCoO_2 déduite des images topographiques de la figure précédente

Nous nous sommes ensuite concentrés uniquement sur les propriétés électriques de ces films : conductivité et modifiabilité. Les films se sont avérés peu conducteurs (voire isolants pour $T = 300^\circ\text{C}$). D'autre part, la modifiabilité est aussi très faible (voir figure 2.27a ci-après). Nous avons donc procédé à un recuit de ces échantillons, à 550°C pendant 1h. Le comportement de ces films a beaucoup évolué : les films sont devenus nettement plus conducteurs, surtout dans la gamme de température de dépôt $[300-400^\circ\text{C}]$, et sur cet intervalle, ils sont bien modifiables. Les résultats sont illustrés ci-après par la figure 2.27, et par le graphe (figure 2.28), qui résume les résultats des expériences sur les modifications de surface.

a) avant recuit :



b) après recuit :

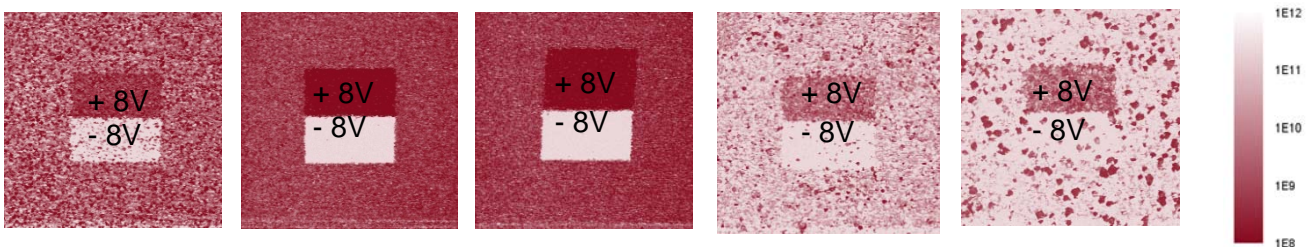


Figure 2.27: images électriques de surface ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de films de Li_xCoO_2 après application de tension de +8 V (-8V) sur des zones de $4 \times 2 \mu\text{m}^2$, a) avant recuit ; b) après recuit

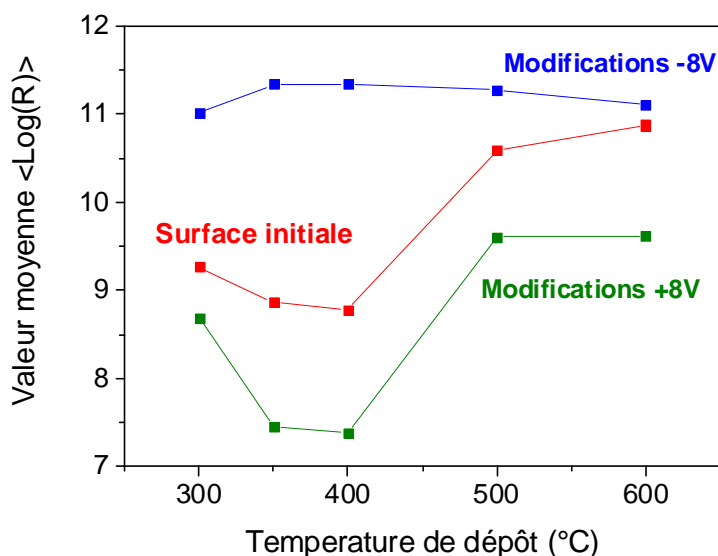


Figure 2.28: Valeurs moyennes du $\text{Log}(R)$, des surfaces initiales et des surfaces modifiées par des tensions de $\pm 8\text{V}$, en fonction de la température de dépôt.

2.2.1.2 Structure des films de Li_xCoO_2 déposés par PLD sur Si (111)

Les films déposés sur substrats de Si (111) pour diverses températures de dépôt, allant de 300°C à 600°C, ont été analysés par XRD. Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour ces différents films (pas de recuit après élaboration) présentent des raies (00 l) bien définies, caractéristiques de Li_xCoO_2 . La raie (003), la plus intense, apparaît très clairement. Cela montre que ces films, après élaboration, sont dans un état plus cristallisé que ceux déposés par pulvérisation cathodique, et que l'axe c est perpendiculaire au plan des films. La figure 2.30, obtenue par analyse TEM, confirme l'orientation de l'axe c perpendiculairement au plan des films.

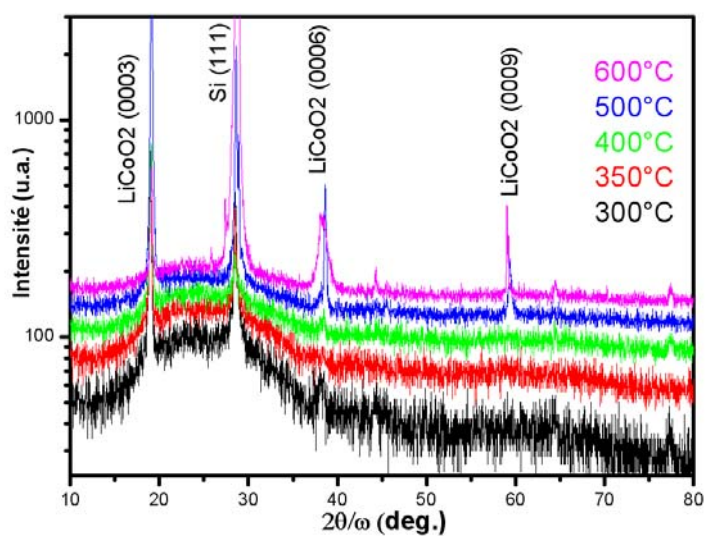


Figure 2.29 : Diagramme XRD de films de Li_xCoO_2 déposés par PLD sur Si (111) dopé n++

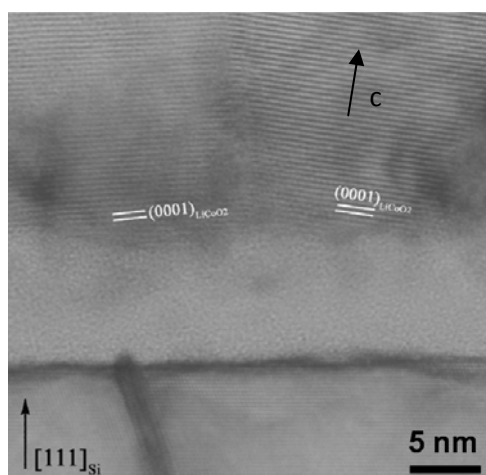


Figure 2.30 : Image TEM d'une coupe transverse d'un film de Li_xCoO_2 déposé par PLD sur Si (111) (déposé à 400°C, puis recuit à 550°C), permettant de confirmer l'orientation de l'axe c.

Evolution de l'épaisseur d'une couche isolante de SiO_2 , par TEM

Comme pour les films déposés par pulvérisation cathodique, il existe une fine couche de SiO_2 à l'interface entre le film et le substrat de Si, attesté par les images TEM suivantes. Les films sont d'autre part constitués de cristaux colonnaires de l'ordre de 20nm de largeur.

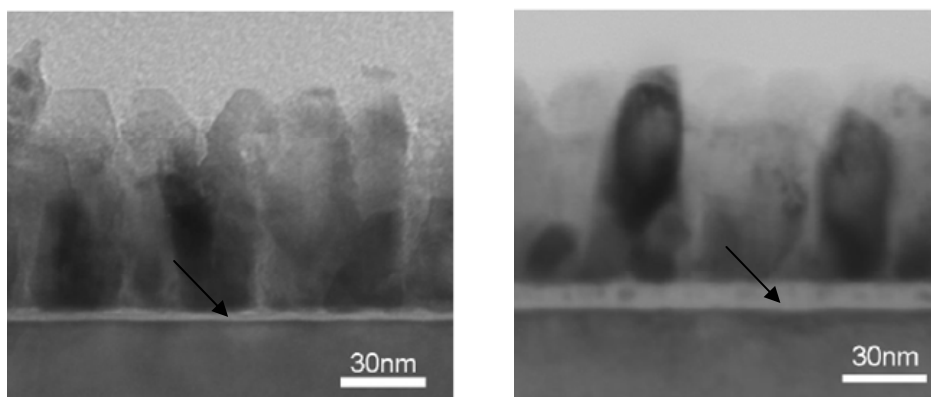


Figure 2.31 : à gauche: image TEM d'une coupe transverse d'un film de Li_xCoO_2 déposé par PLD sur Si (111) (T° de dépôt : 400°C). A droite : image d'un film similaire, après recuit à 550°C pendant 1 heure à l'air; l'épaisseur de la couche de SiO_2 (voir flèches noires) augmente nettement, atteignant 15nm environ.

2.2.1.3 Conclusions sur les films de Li_xCoO_2 déposés par PLD sur Si (111)

Les films déposés par PLD sont dans l'ensemble très légèrement conducteurs. Un recuit (similaire à celui réalisé pour les films déposés par pulvérisation cathodique) est cependant indispensable, pour améliorer nettement leur conductivité en surface. Ce sont les films déposés à une température dans l'intervalle $[300-400^\circ\text{C}]$ qui sont les plus conducteurs et les plus modifiables par CP-AFM. D'autre part, l'orientation de l'axe c des films est perpendiculaire au plan des films, contrairement aux films déposés par pulvérisation. Enfin, il y a présence d'une couche de SiO_2 dont l'épaisseur atteint, après recuit, environ 15 nm.

2.2.2 Films de Li_xCoO_2 déposés par PLD sur substrats de saphir (Al_2O_3)

L'élaboration de films de Li_xCoO_2 sur saphir présente l'avantage suivant : il y a une bonne épitaxie des films sur Al_2O_3 . Nous avons donc étudié l'influence de ce type de substrat sur la conductivité et la modifiabilité des surfaces de tels films, bien que la nature isolante du saphir ne nous permette pas (dans l'immédiat) d'étudier les phénomènes de commutation (mais peut, le cas échéant, faire l'objet d'études futures en configuration planaire).

2.2.2.1 Caractérisations, par CP-AFM, de films de LiCoO_2 déposés par PLD sur saphir

Nous avons étudié des films déposés sur Al_2O_3 , pour des températures dans l'intervalle [300-800°C]. Les images AFM de ces surfaces ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) sont illustrées ci-après. Sur le plan topographique, les films présentent une rugosité proche de 1nm, comme le montre la figure 2.33. Les rugosités inférieures à 1nm correspondent à des dépôts dans l'intervalle [500-600°C].

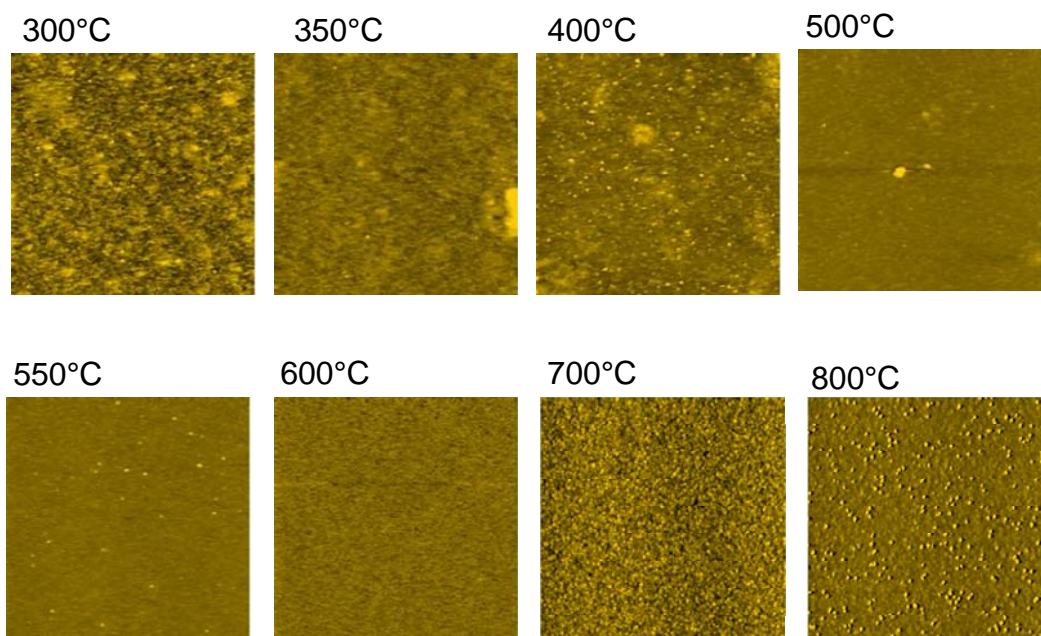


Figure 2.32: Images topographiques, par AFM, de films de Li_xCoO_2 déposés par PLD sur Al_2O_3

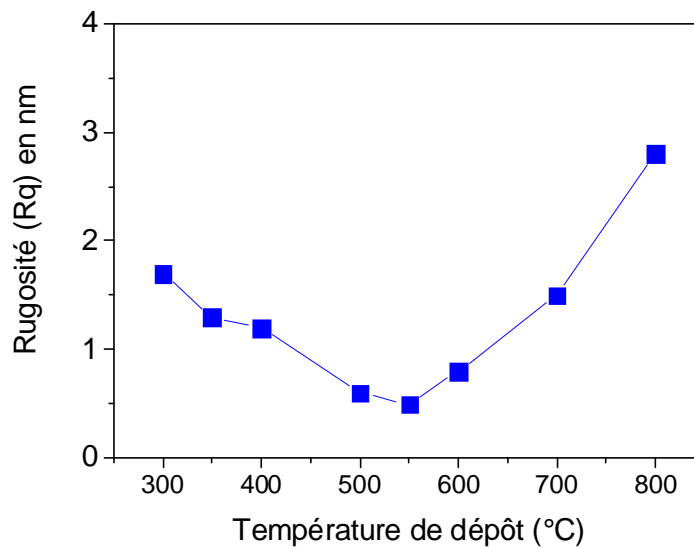


Figure 2.33 : Rugosité des films de Li_xCoO_2 déduites des images topographiques de la figure précédente

Conductivité et modifiabilité des surfaces de films de Li_xCoO_2 déposés par PLD sur Al_2O_3

L'étude de la conductivité et de la modifiabilité (en surface) des films de Li_xCoO_2 a été réalisée en suivant le même protocole qu'au paragraphe 2.1.4. Les tensions de modification utilisées (-6/+6 V) sont cependant plus faibles que celles dans le cas de l'étude de surfaces de Si (-8/+8V). Les images électriques obtenues sont illustrées sur la figure 2.34 ci-dessous, et par le graphe 2.35, donnant la résistance de contact moyenne des zones (modifiées et non modifiées). Comme on peut le voir, les films sont plus conducteurs pour des températures de dépôt plus élevées (jusqu'à 700°C). Pour la modifiabilité, 600°C semble être une température proche de l'optimale. Pour une température de dépôt de 700°C, la surface ne devient pas isolante (à -6V), et pour 800°C, la surface est très peu conductrice, et très difficilement modifiable. Il est à noter qu'aucune opération de recuit n'a été réalisée.

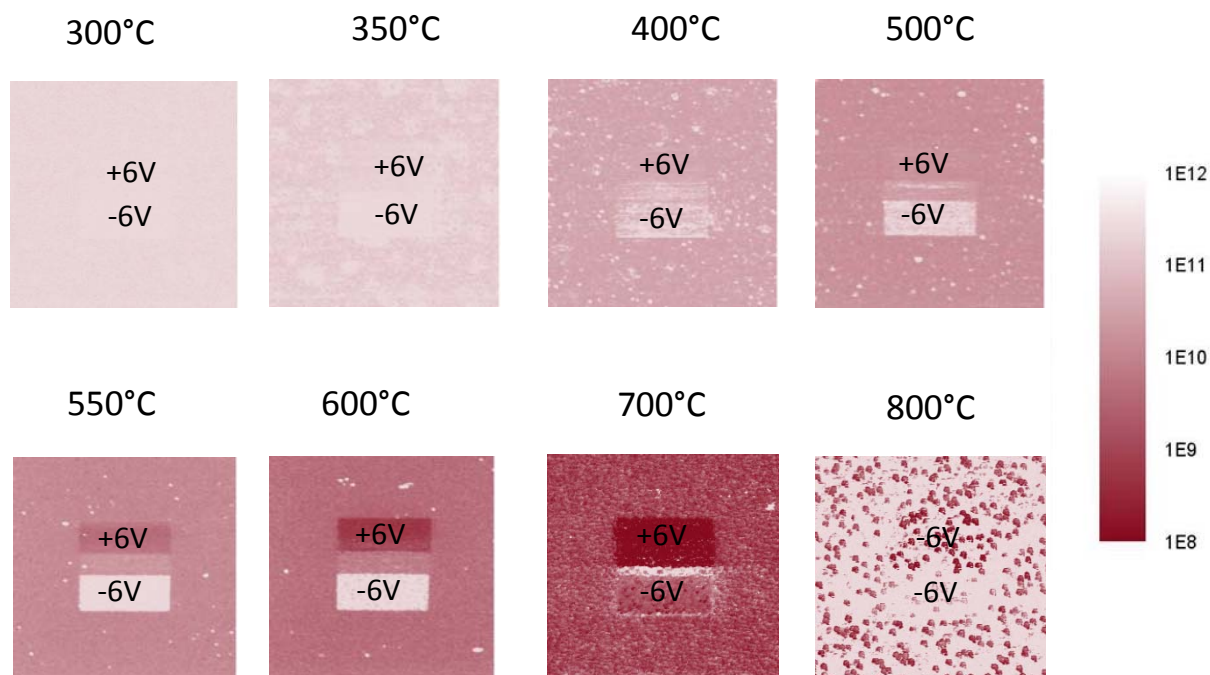


Figure 2.34: images électriques (à +1V) de surface ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de films de Li_xCoO_2 déposés par PLD sur Al_2O_3 , modifiées par application de tension de +6 V (-6V) sur des zones de $4 \times 2 \mu\text{m}^2$, pour des températures de dépôt dans l'intervalle [300-800°C].

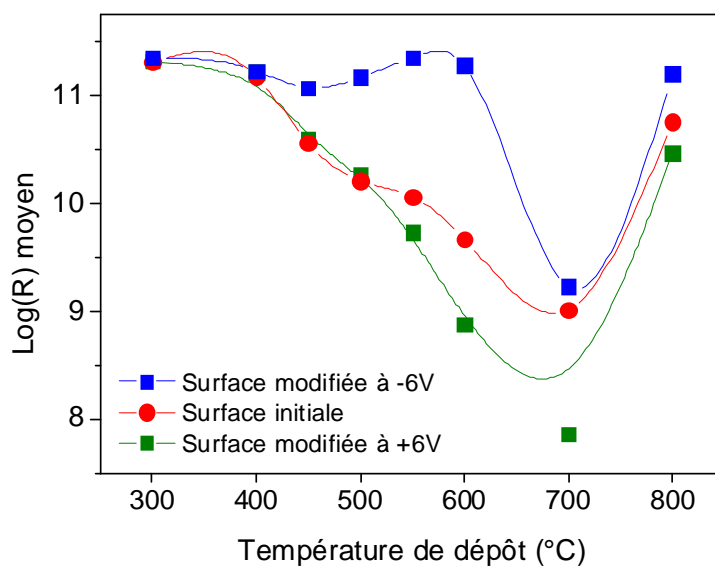


Figure 2.35 : Graphique représentant les valeurs moyennes du $\text{Log}(R)$, des surfaces initiales et des surfaces modifiées par des tensions de +6/-6V, pour plusieurs températures de dépôt.

2.2.2.2 Structure des films de Li_xCoO_2 déposés par PLD sur Al_2O_3

Les films ont été caractérisés par XRD en mode Bragg-Brentano, après élaboration des films à diverses températures (de 300 à 600°C). Les spectres XRD ci-dessous résument les résultats obtenus. Ils présentent tous des pics $[0\ 0\ l]$, ce qui confirme l'orientation de l'axe c perpendiculairement au plan des films. L'encart de la figure 2.36 montre que le pic (003) est plus intense pour une température de dépôt de 500-600°C, ce qui indique une meilleure cristallisation pour cette gamme de températures.

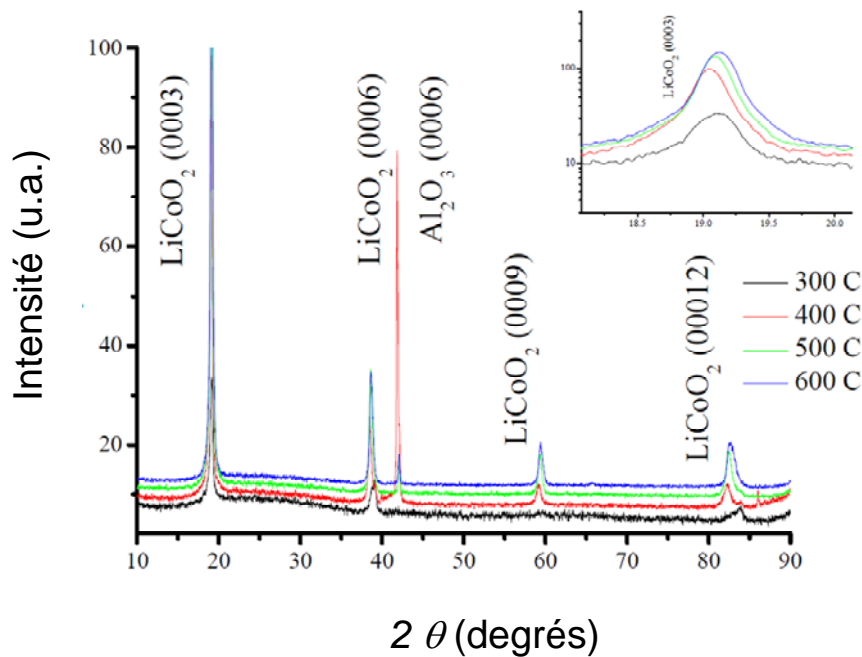


Figure 2.36 : Diagramme XRD de films de Li_xCoO_2 déposés par PLD sur Al_2O_3 . L'encart, correspondant au pic (003), montre une meilleure cristallisation pour les films déposés à 500-600°C, d'après [SVOU12]

Caractérisation TEM de films

Certains films de Li_xCoO_2 déposés sur Al_2O_3 ont été caractérisés par TEM. La figure 2.37a montre une coupe transversale d'un film déposé à 500°C . Le film est très uniforme, présentant de grands cristaux monocristallins de largeur atteignant 180nm , comme indiqué par les flèches sur l'image. L'image en haute résolution (figure 2.37b) montre bien l'orientation de l'axe c , perpendiculairement à l'interface substrat / film.

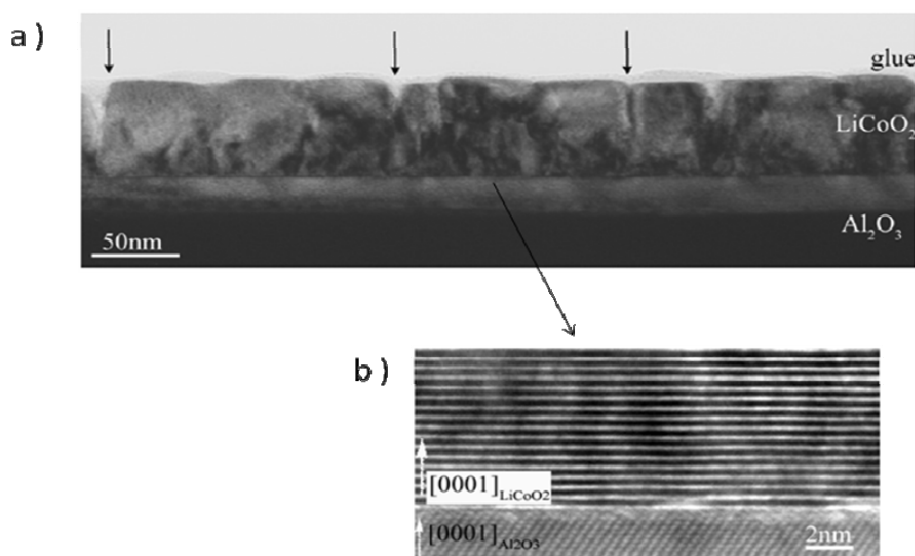


Figure 2.37 : Image TEM d'un film de Li_xCoO_2 déposé par PLD sur Al_2O_3 à 500°C . b) agrandissement près de l'interface $\text{Li}_x\text{CoO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$.

2.2.2.3 Conclusions sur les films de Li_xCoO_2 déposés par PLD sur saphir

Par CP-AFM, nous avons observé que c'est dans l'intervalle $[500-600^\circ\text{C}]$ de température de dépôt (aucune phase de recuit n'a été nécessaire), que la rugosité est la plus faible, et que la conductivité en surface est la mieux modifiable. Ceci est corrélé à une meilleure cristallisation des films dans cette gamme de températures. Enfin, l'axe c des films est orienté perpendiculairement au plan des films, observé par XRD et TEM.

2.2.3 Films de Li_xCoO_2 déposés par PLD sur substrats de Pt épitaxié

2.2.3.1 Caractérisation par CP-AFM de films de Li_xCoO_2 déposés sur Pt épitaxié

Des couches minces de Li_xCoO_2 ont été déposées par PLD sur un film de 19nm de platine épitaxié sur substrat de Al_2O_3 . Trois températures de dépôt ont été examinées : 400, 500 et 600°C. La figure ci-dessous montre les images topographiques/électriques obtenues après essais de modification par des tensions de +6/-6V. On observe que le film déposé à 600°C a un aspect grumeleux, peu uniforme ($R_q = 14\text{nm}$). Les films déposés à 400 et 500°C sont moins rugueux ($R_q = 0.6$ et 0.7 nm respectivement). Les zones sont globalement bien modifiées, même si celles modifiées à -6V ne deviennent pas complètement isolantes (pour le Résiscope).

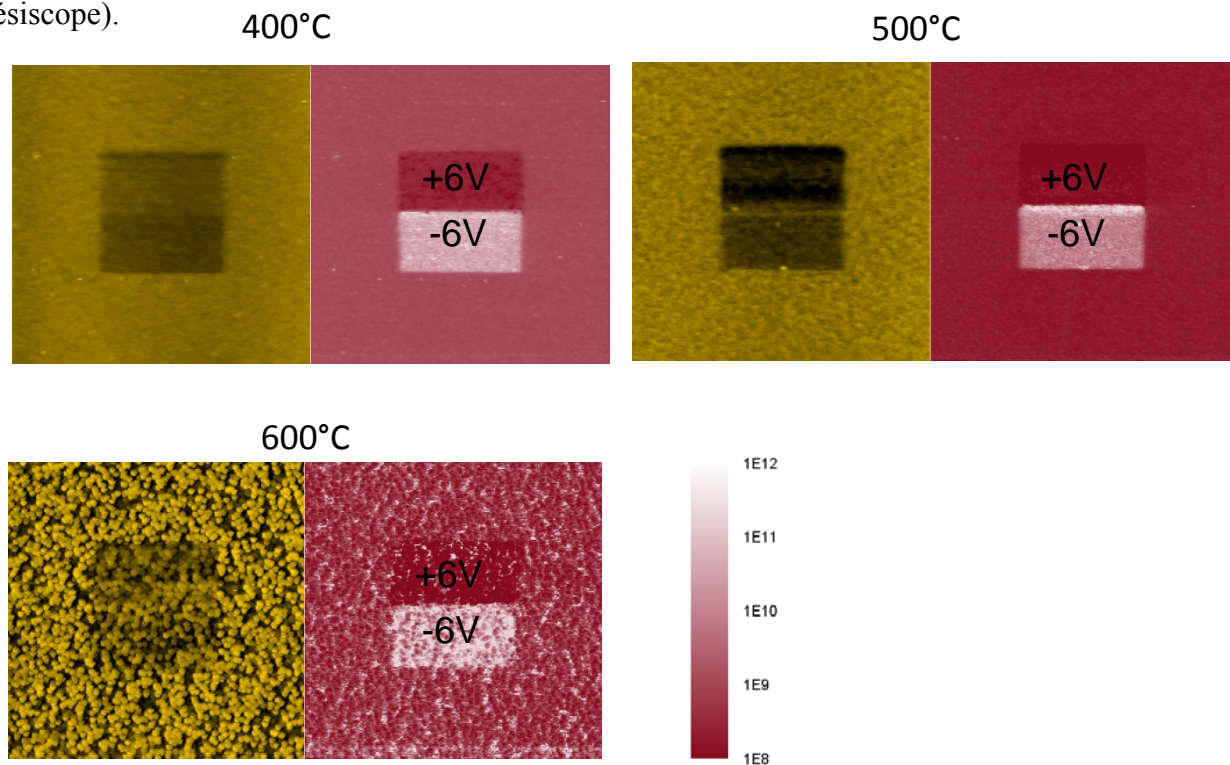


Figure 2.38 : images CP-AFM (à +1V) de surfaces ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de films de Li_xCoO_2 (PLD) sur Pt, après modifications par des tensions de +6/-6V sur des zones de $4 \times 2 \mu\text{m}^2$, pour trois températures de dépôt.

2.2.3.2 Structure des films de Li_xCoO_2 déposés par PLD sur Pt épitaxié

Les résultats d'analyses par XRD (Bragg-Brentano) montrent des raies (00 l) très intenses, attestant un caractère très bien cristallisé, comme illustré sur la figure 2.39. L'axe c est orienté perpendiculairement au plan des films.

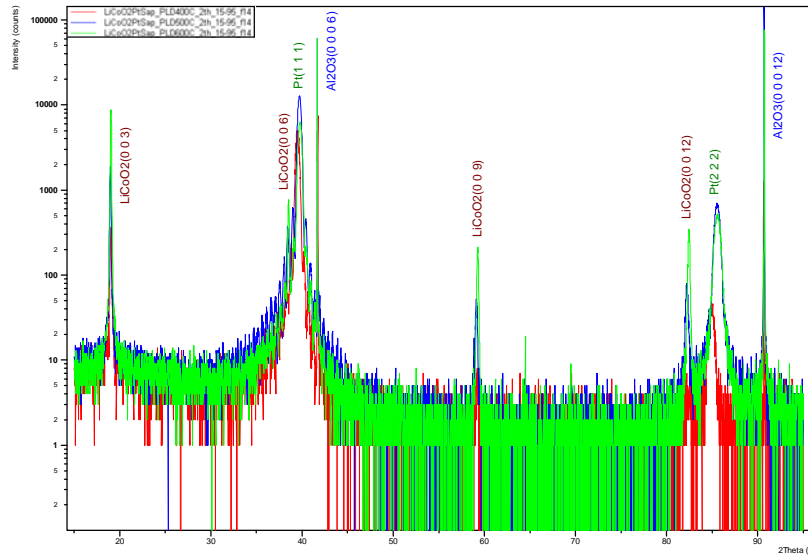


Figure 2.39: Diagrammes XRD de films de Li_xCoO_2 déposés par PLD sur Pt épitaxié sur Al_2O_3 , pour trois températures de dépôt (400, 500 et 600°C).

2.2.4 Films de Li_xCoO_2 déposés par PLD sur substrats d'Or ($\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$)

2.2.4.1 Caractérisation par CP-AFM de films de Li_xCoO_2 déposés sur couche mince d'Or

Des films de Li_xCoO_2 ont été élaborés sur des couches minces d'or (100 nm), elles-mêmes déposées par pulvérisation cathodique sur Al_2O_3 . La figure ci-dessous montre les images topographiques/électriques obtenues après tests de modification par des tensions de +6/-6V.

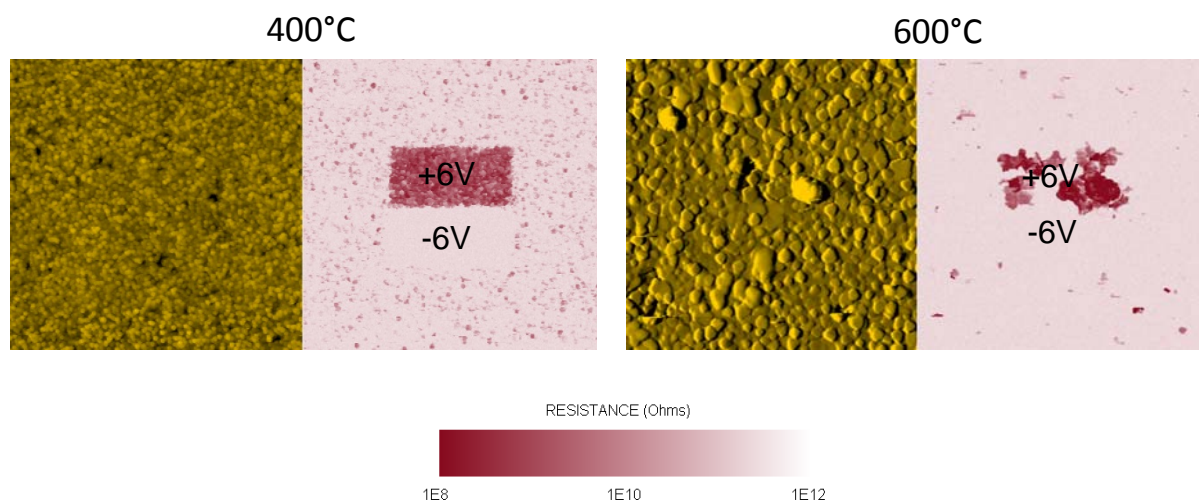


Figure 2.40 : images CP-AFM (tension: +1V) de surfaces ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de films de Li_xCoO_2 déposés par PLD sur couche mince d'Or, après application de tensions de +6 /-6V sur des zones de $4 \times 2 \mu\text{m}^2$, pour deux températures de dépôt (400 et 600°C).

Les films apparaissent assez rugueux (5 nm pour une température de dépôt de 400°C, et 30nm pour 600°C) et peu conducteurs. Le film de Li_xCoO_2 déposé à 400°C est modifiable par l'application de tensions de +6/-6V, mais pour celui déposé à 600°C, la zone modifiée, plus conductrice, n'est pas du tout homogène.

2.3. Influence de divers paramètres sur les modifications de surface par CP-AFM

2.3.1 Influence de la valeur de la tension appliquée

Les tensions appliquées pour réaliser les modifications de surface ont été choisies à +6/-6V, ou +8/-8V. En effet, ces tensions se sont avérées suffisantes, comme on peut le voir sur l'exemple de la figure ci-dessous : des tensions positives de +3 à +7V ont été testées, ainsi que des tensions de -3 à -7V (pour Li_xCoO_2 déposé par PLD sur Al_2O_3 à 600°C dans cet exemple).

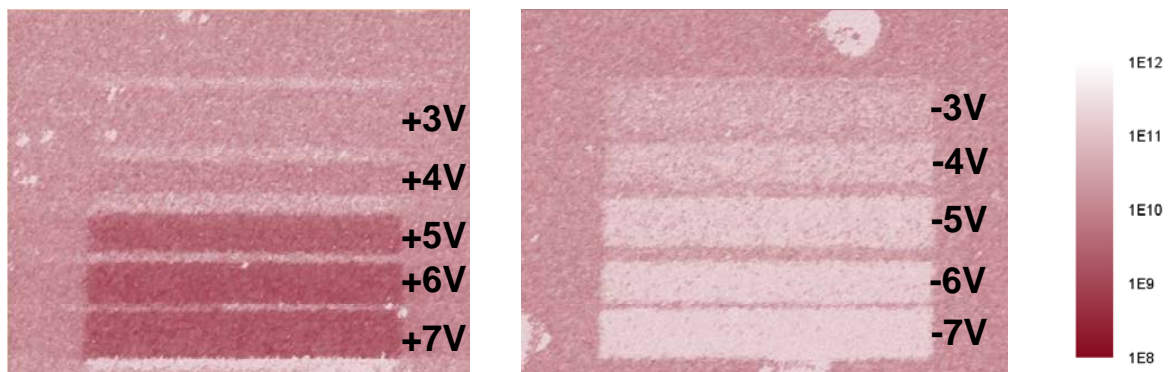


Figure 2.41 : Observation (surface $6 \times 6 \mu\text{m}^2$) par CP-AFM (à +1V), de modifications précédemment réalisées pour diverses tensions, pour une vitesse de balayage de 2Hz (env. $24 \mu\text{m.s}^{-1}$)

2.3.2 Influence de la vitesse du balayage

Nous avons d'autre part testé rapidement l'influence de la vitesse du balayage de la pointe CP-AFM sur les modifications. Pour une tension de +6V, des modifications sur des zones de $4 \times 1 \mu\text{m}^2$ ont été réalisées pour trois vitesses de balayage ($8\text{Hz} \rightarrow 60 \mu\text{m.s}^{-1}$, $2\text{Hz} \rightarrow 15 \mu\text{m.s}^{-1}$ et $0.5\text{Hz} \rightarrow 3 \mu\text{m.s}^{-1}$). Les résultats sont illustrés sur la figure 2.42 suivante.

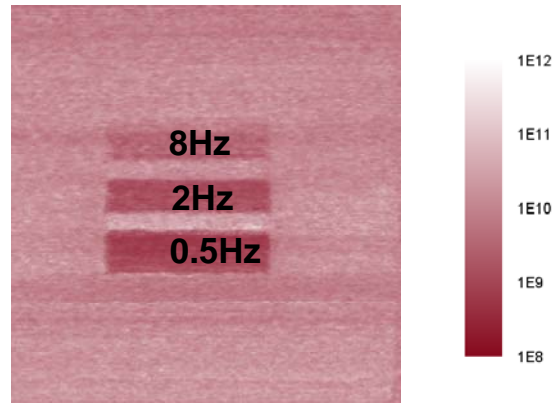


Figure 2.42 : Observation (surface $10 \times 10 \mu\text{m}^2$) par CP-AFM (à +1V), de modifications (à +6V), réalisées à diverses vitesses de balayage (8Hz, 2Hz et 0.5Hz).

2.4. Conservation des échantillons

Juste après recuit, les films sont conducteurs. Certaines analyses ne peuvent cependant être réalisées qu'au bout de quelques jours. Pour que les échantillons n'évoluent pas de manière trop importante, nous avons cherché une méthode de conservation des échantillons.

L'évolution de la surface des échantillons à l'air libre est illustrée par la figure 2.43 (a,b,c). Par contre, lorsque l'échantillon est conservé dans un petit pot de confiture rempli d'azote (gaz sec), la surface ne paraît pas avoir évolué de manière significative 3 mois après recuit.

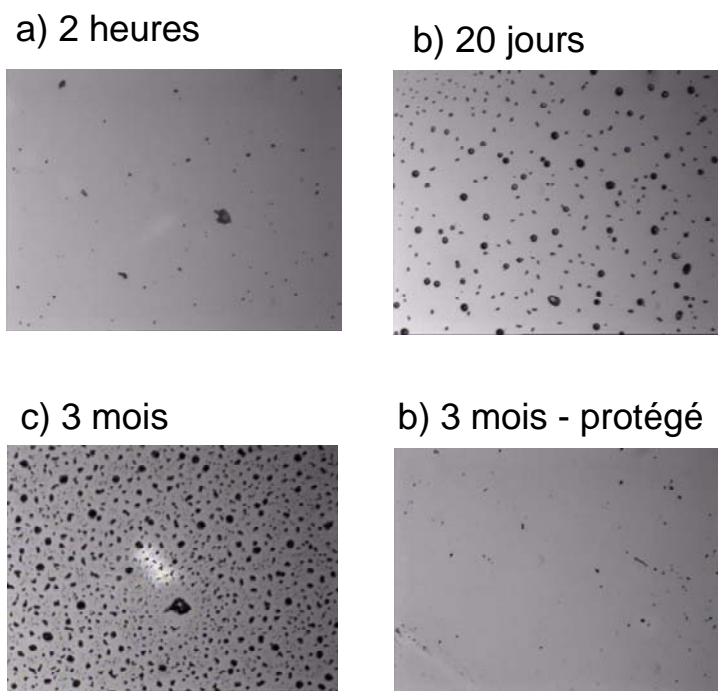


Figure 2.43 : Evolution des échantillons, vus au microscope optique, laissés à l'air a) 2 heures après recuit, b) 20 jours après recuit, c) 3 mois après recuit, et d) 3 mois après recuit, protégé dans un pot de confiture rempli d'azote sec.

3. COMMUTATIONS RÉSISTIVES DE CELLULES MIM

3.1. Dispositif d'étude des commutations de résistance

3.1.1 Principe d'étude

Les commutations de résistance des empilements MIM (métal / film semi-conducteur ou isolant / métal) ont été étudiées, après dépôt d'électrodes supérieures sur les films, par courbes courant-tension I-V en appliquant des rampes de tension cycliques ($0 \rightarrow V_{\min} \rightarrow 0 \rightarrow V_{\max} \rightarrow 0$ par exemple). Une première configuration a été utilisée, consistant à relier l'électrode supérieure à un fil d'or (via utilisation de laque d'argent), et a donné de bons résultats. Malheureusement, le contact fil d'or / électrode supérieure impose une taille latérale d'électrode supérieure à $100 \times 100 \mu\text{m}^2$.

Une 2^{ème} configuration a donc été utilisée, comme le montre la figure 2.44 ci-après: une pointe CP-AFM touche l'électrode supérieure, afin de réaliser le contact : la résistance de celui-ci doit être la plus faible possible, devant les autres résistances, notamment devant la résistance à mesurer {électrode supérieure / électrode inférieure}.

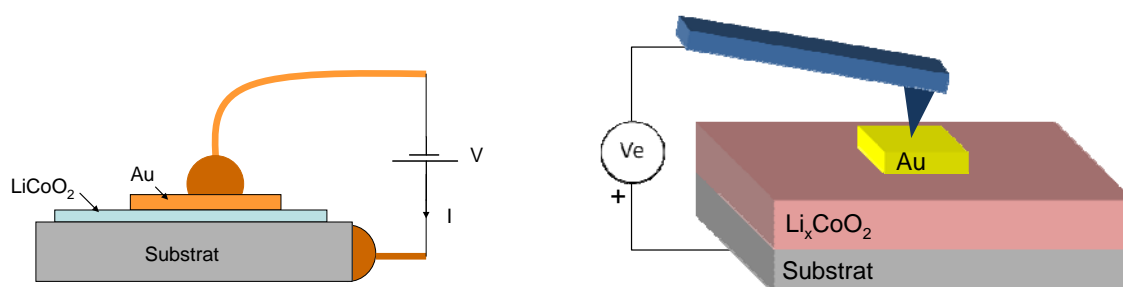


Figure 2.44 : à gauche : schéma du dispositif, permettant d'étudier les commutations par application de rampes de tension ; le fil d'or est relié à l'électrode supérieure par laque d'argent. A droite : le contact vers l'électrode supérieure est réalisé à l'aide d'une pointe CP-AFM.

3.1.2 Tests de divers types de pointe CP-AFM

Tout d'abord, pour caractériser le comportement du contact pointe CP-AFM / électrode d'or, des courbes I-V ont été réalisées avec divers types de pointes en contact avec un film mince d'or (pas de film Li_xCoO_2).

Comme le montre la figure ci-dessous, les caractéristiques des pointes Pt-Ir et Pt-Si en contact avec la surface d'or, sont linéaires : la résistance de contact {Pointe Pt-Ir / surface Au} est de $0.4 \text{ k}\Omega$, et celle du contact {Pointe Pt-Si / surface Au} atteint $1 \text{ k}\Omega$ dans ces exemples. Le comportement {Pointe diamant dopé / surface Au} est un peu moins linéaire, la résistance équivalente atteignant environ $40 \text{ k}\Omega$ (dépend de l'état de la pointe).

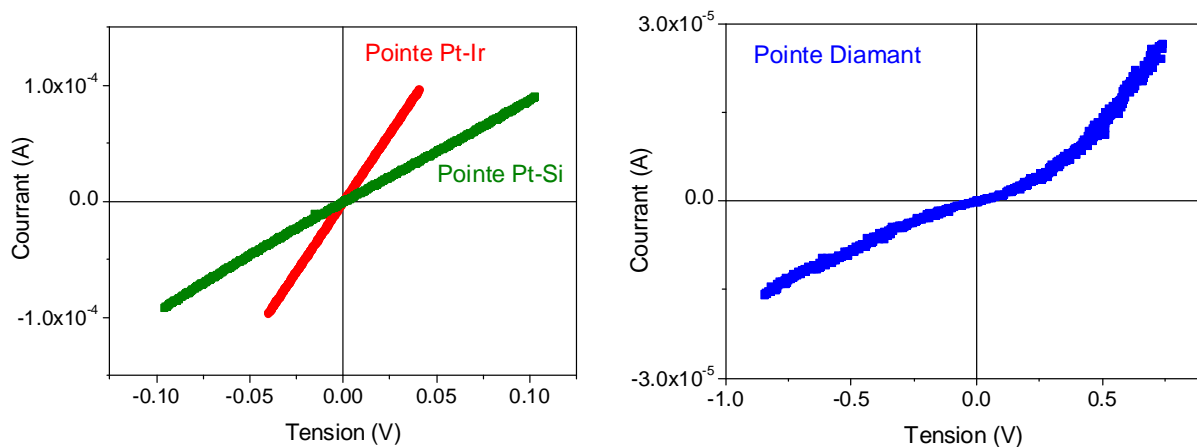


Figure 2.45 : courbes I-V pour divers types de pointes CP-AFM en contact avec un film mince d'or. A gauche : pointes Pt-Ir et Pt Si. A droite : pointe diamant.

3.2. Commutation de cellules Au / Li_xCoO_2 sur divers types de substrats

3.2.1 Li_xCoO_2 (pulvérisation) sur substrat de Si dopé p++

Pour des films de Li_xCoO_2 non recuits, aucune commutation n'est possible. Pour des films recuits à 500°C , des commutations des cellules MIM ont été observées, mais peu reproductibles d'une cellule à l'autre. Pour des films recuits à 550°C par contre, des commutations reproductibles sont bien observées. Il semble ainsi y avoir une corrélation entre modifiabilité de surface par pointe CP-AFM et commutation de cellules MIM en fonction de la température de recuit, mais cela reste à étudier de manière plus approfondie et systématique.

Pour les expériences de commutation, des électrodes supérieures de taille $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ (épaisseur d'or $\approx 60 \text{ nm}$) sont déposées sur les films de Li_xCoO_2 , comme illustré sur la figure 2.46a. En utilisant une pointe CP-AFM en contact avec l'une des électrodes supérieures, on obtient une courbe I-V typique, illustrée par la figure 2.46b ci-après.

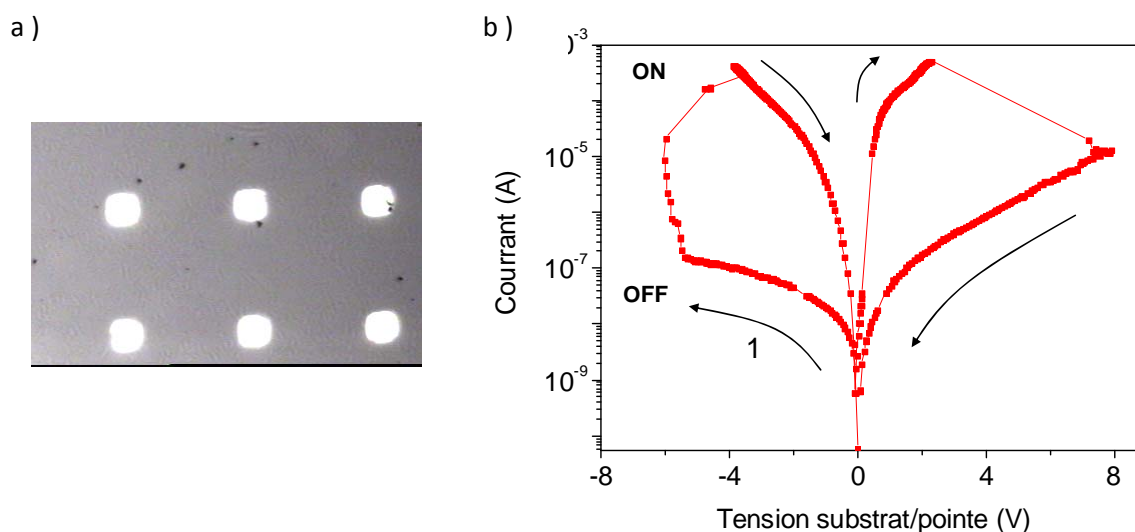


Figure 2.46: A gauche : photo optique de la surface d'un film recouvert de 6 électrodes supérieures ($30 \times 30 \mu\text{m}^2$). A droite : courbe I-V d'une cellule Au / Li_xCoO_2 / Si (111) p++ (rampe de tension : $0 \rightarrow -8 \rightarrow +8 \rightarrow 0 \text{ V}$ à env. 0.6 V.s^{-1}).

A l'état initial, le film est dans un état peu conducteur (OFF). Pour une rampe $0 \rightarrow -8\text{V}$, il y a commutation, à une tension d'environ $-4/-5\text{V}$, vers un état nettement plus conducteur ON (le courant dépasse alors 0.1 mA), puis commute à nouveau vers un état peu conducteur (OFF) pour une tension positive d'environ $+2/+3\text{ V}$. Le rapport OFF/ON est égal à 3.10^3 sur l'exemple (mesuré à $+1\text{V}$).

3.2.2 Li_xCoO_2 (PLD) sur substrat de Si dopé p++

Des commutations sont observées (figure 2.47). Le rapport OFF/ON est actuellement moins élevé que pour les films déposés par pulvérisation cathodique. Les recherches actuelles tendent à la modification des conditions de dépôt par PLD pour améliorer les résultats. Cela montre par la même occasion que, pouvoir modifier la conductivité de la surface par pointe CP-AFM est une condition nécessaire, mais non suffisante, pour l'observation de la commutation de cellules MIM.

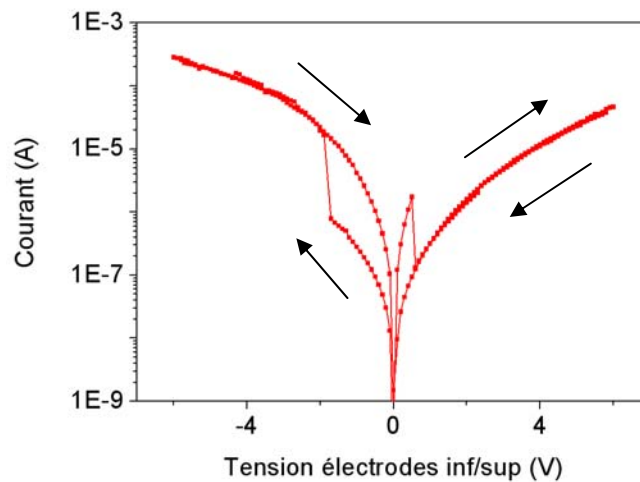


Figure 2.47: Courbe I-V d'une cellule Au / Li_xCoO_2 / substrat de Si p++.

3.2.3 Sur substrats de Pt (épitaxié sur Al_2O_3) et sur Au (déposé sur Al_2O_3)

Le même protocole que précédemment est utilisé pour étudier cette configuration, dans laquelle des films de Li_xCoO_2 ont été déposés par PLD. Le résultat est montré par la figure 2.48 ci après.

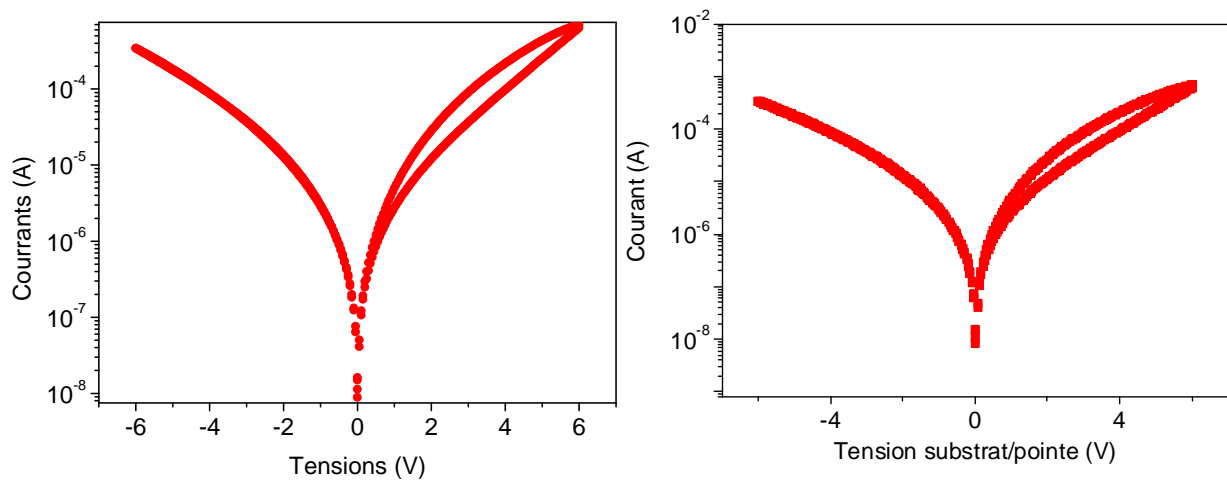


Figure 2.48 : à gauche : courbe I-V sur substrat de Pt épitaxié sur Al_2O_3 ($0 \rightarrow -6\text{V} \rightarrow +6\text{V} \rightarrow 0$, env 0.6 V.s^{-1}). A droite : courbe I-V sur substrat d'Au déposé sur Al_2O_3 ($0 \rightarrow -8\text{V} \rightarrow +8\text{V} \rightarrow 0$, env 0.6 V.s^{-1}).

On constate que dans ces configurations, aucune commutation de résistance n'est observée. Cela montre l'importance de la recherche des mécanismes de modification ; ces recherches feront l'objet du chapitre suivant.

4. CONCLUSION

Nous avons étudié des films de Li_xCoO_2 déposés (par pulvérisation cathodique et par ablation laser) sur plusieurs types d'électrodes inférieures conductrices: silicium dopé, platine et or, et sur substrat isolant (saphir). Sur substrat de silicium, les films deviennent bien conducteurs et modifiables en surface par pointe CP-AFM, qu'après une phase de recuit à haute température. Cette phase de recuit dépend ainsi de la nature du substrat sur laquelle sont déposés les films : en effet, aucun recuit n'est nécessaire dans le cas de dépôts sur saphir.

Sur d'autres types de substrats conducteurs comme le Pt et Au, la conductivité est bien modifiable par pointe CP-AFM, mais l'absence de commutation observée indique qu'au-delà des propriétés électriques propres aux films, la nature des substrats joue un rôle primordial dans le phénomène de commutation. Seuls les essais les plus marquants ont été rapportés dans ce chapitre, mais ils indiquent l'importance de chercher à appréhender les mécanismes électrochimiques qui sont à l'origine des commutations de résistance, en vue d'évaluer au mieux l'applicabilité potentielle de cette classe de matériaux au stockage d'information sous forme de mémoires résistives.

5. REFERENCES

- [JOHN85] K.L. Johnson, "Contact Mechanics", Cambridge University Press, 1985
- [BINN86] G. Binnig, H. Rohrer, *IBM Journal of Research and Development*, vol **30**, page 355-369, 1986
- [WIES92] R. Wiesendanger, H.J. Güntherodt, "Scanning Tunneling Microscopy II", Springer Series in Surface Sciences **28**, Springer Verlag, 1992
- [SCHN98] O. Schneegans, Développement d'une technique d'imagerie de résistance électrique locale à l'aide d'un microscope à force atomique à pointe conductrice, *Thèse de l'Université UPMC, France* (1998).
- [MENE99] M.Ménétrier, I. Saadoune, S. Levasseur and C.Delmas, The insulator-metal transition upon lithium deintercalation from LiCoO_2 : electronic properties and ^7Li NMR study, *J. Mater. Chem.*, **9**, 1135-1140 (1999)
- [KREB03] Krebs, H. U., Weisheit, M., Faupel, J., Süske, E., Scharf, T., Fuhse, C., ... & Buback, M. (2003). Pulsed Laser Deposition (PLD)--A Versatile Thin Film Technique. In *Advances in Solid State Physics* (pp. 505-518). Springer Berlin Heidelberg.
- [TINT08] S. Tintignac, Etude structurale et électrochimique de films de Li_xCoO_2 préparés par pulvérisation cathodique : application aux micro-accumulateurs tout solide, *Thèse de l'Université Paris-Est, France* (2008).
- [SVOU12] E. Svoukis, G.I. Athanasopoulos, A. Moradpour, O. Schneegans, A. Revcolevschi, J. Giapintzakis, *Applied Surface Science*, 258, 23, 9366-9369, 2012.
- [DEUN14] <http://deuns.chez.com/sciences/drx/drx2.html>
- [IRAM14] http://iramis.cea.fr/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_visu.php?id_ast=229
- [REIN14] <http://groups.ist.utl.pt/~rschwarz.daemon/>
- [SCI14] <http://www.sciencefrance.com/techniques/xps/XPS.html>
- [SIMS14] <http://www.geos.ed.ac.uk/facilities/ionprobe/SIMS4.pdf>
- [WIKI14] http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrométrie_de_masse_à_ionisation_secondaire

CHAPITRE 3

RECHERCHE DES MÉCANISMES IMPLIQUÉS DANS LES MODIFICATIONS DE RÉSISTIVITÉ DES FILMS DE Li_xCoO_2

SOMMAIRE

INTRODUCTION	109
1. OBSERVATIONS DE MODIFICATIONS EN SENS OPPOSÉ SELON LA CONFIGURATION	111
2. MÉCANISME DANS LE CAS D'UN CONTACT NANOMÉTRIQUE POINTE CP-AFM / FILM.....	112
2.1. Mécanisme électrochimique envisagé	112
2.1.1 Répartition de la chute de potentiel pointe/film/substrat	112
2.1.2 Existence d'un ménisque d'eau à l'interface pointe/film	113
2.1.3 Hypothèse sur la nature des réactions électrochimiques impliquées	113
2.2. Résultats expérimentaux obtenus dans la configuration pointe/surface	115
2.2.1 Modifications réalisées sous pression de vapeur d'eau environnante faible	115
2.2.2 Modifications réalisées à l'air ambiant, sous pression de vapeur environnante plus élevée	116
2.2.3 Seuils de tension des réactions à l'origine des modifications observées.....	117
2.3. Conclusion	118
3. MÉCANISMES DANS LE CAS D'EMPILEMENTS MIM DE TAILLE MICROMÉTRIQUE	119
3.1. Étude du caractère du filamentaire/non filamentaire des commutations de résistance	119
3.2. Seuil de tension des réactions à l'origine des commutations de résistance OFF → ON.....	121
3.3. Hypothèse sur la nature des réactions électrochimiques envisagées dans la configuration MIM	122
3.3.1 Hypothèse de l'implication de lacunes d'oxygène écartée	122
3.3.2 Hypothèse proposée	122
3.4. Résultats expérimentaux obtenus et comparaison avec l'hypothèse formulée précédemment	124
3.4.1 Sens de polarisation pour réaliser la commutation de l'état OFF à l'état ON.....	124
3.4.2 Présence d'une couche de SiO_2 à l'interface Li_xCoO_2 / Si	125

3.4.3	Tentative de détection de la présence de Li dans Si, dans l'état ON, par la technique SIMS	126
3.4.4	Apparition d'une force électromotrice après commutation OFF → ON	127
3.5.	Influence d'un recuit plus long des films, sur la commutation de résistance	130
4.	CONCLUSION	132
5.	RÉFÉRENCES	133

INTRODUCTION

Dans ce 3^{ème} chapitre, composé de deux parties principales, une brève introduction permettra tout d'abord de rappeler et illustrer les modifications de résistance, qui vont en sens inverse pour un même signe de tension, selon que l'on se trouve dans la configuration d'un contact nanométrique pointe CP-AFM/film, ou dans la configuration d'un contact micrométrique électrode/film/électrode.

Puis, une première partie sera consacrée à la configuration du contact nanométrique pointe/film. Les réactions électrochimiques envisagées dans ce cas seront énoncées. Les seuils de tension de ces réactions seront estimés, et l'influence capitale de la présence d'un ménisque d'eau sera mise en évidence, ce qui permettra de confirmer la nature des réactions envisagées.

Dans une 2^{ème} partie, le cas du contact micrométrique électrode/film/électrode sera abordé. Le caractère non filamentaire des mécanismes mis en jeu sera d'abord examiné, et les seuils de tension seront déterminés. La nature des réactions électrochimiques sera exposée, suivie par plusieurs résultats expérimentaux, qui permettront, en grande partie,, de confirmer les réactions impliquées.

1. OBSERVATIONS DE MODIFICATIONS EN SENS OPPOSÉS SELON LA CONFIGURATION

Comme nous l'avons établi formellement au travers de courbes I-V [SCHN12], les modifications de résistance vont en sens inverse pour un même signe de tension, selon que l'on se trouve dans la configuration d'un contact nanométrique pointe CP-AFM/film, ou dans la configuration d'un contact micrométrique électrode/film/électrode. Ces différences étonnantes sont bien illustrées par la figure 3.1 ci-dessous: l'application d'une tension substrat/pointe de -8V entraîne une diminution drastique de la conductivité du film en surface (figure 3.1a), alors qu'une impulsion de tension de même valeur entraîne une augmentation de la conductance d'un empilement électrode(Au)/film/substrat(Si dopé), de plus de 4 ordres de grandeur (figure 3.1b).

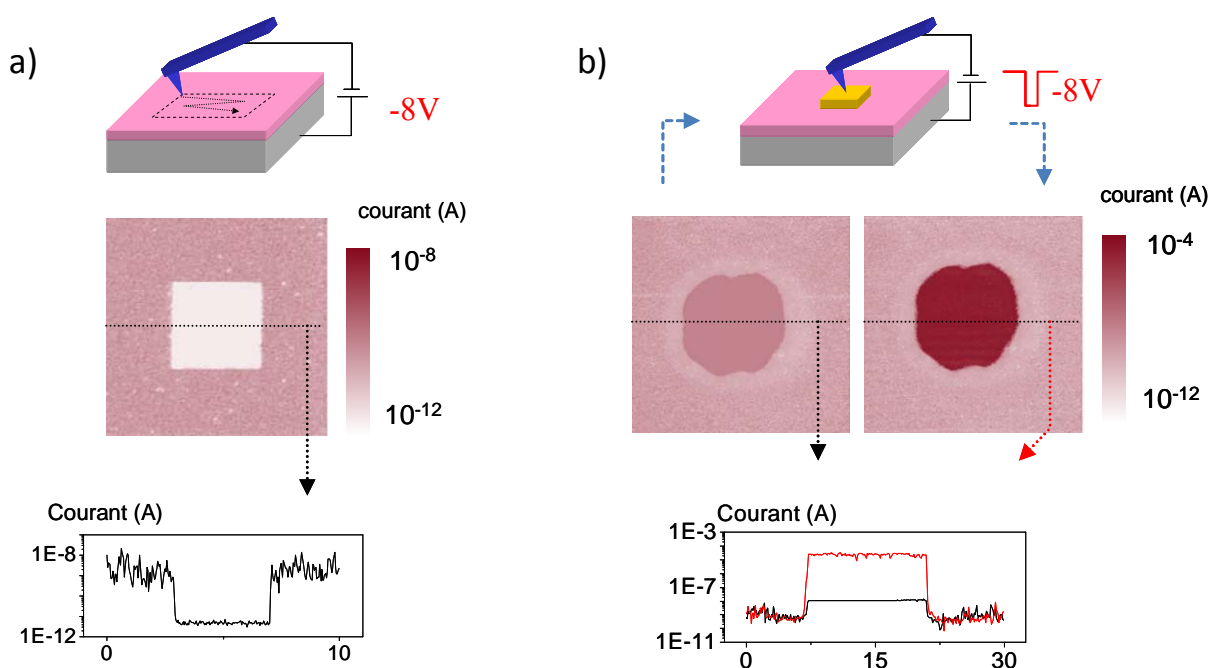


Figure 3.1 : a) Schéma d'une pointe CP-AFM balayant (en contact) la surface d'un film de Li_xCoO_2 . En-dessous : image électrique d'une surface de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (acquise pour une tension {substrat conducteur/pointe} de +1V) après un balayage d'une zone de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ à -8V. b) schéma d'un empilement {électrode(Au) de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ / film de Li_xCoO_2 / Si dopé}, et en-dessous, images électriques ($30 \times 30 \mu\text{m}^2$) avant et après application d'une tension de -8V pendant 1s, entre les électrodes inférieure et supérieure. La conductance de l'empilement considéré est devenue 10^4 fois supérieure après l'impulsion.

L'objectif de ce chapitre est ainsi de chercher à comprendre les mécanismes impliqués dans ces deux cas, qui conduisent à des modifications opposées pour un même signe de tension.

2. MÉCANISME DANS LE CAS D'UN CONTACT NANOMÉTRIQUE POINTE CP-AFM / FILM

2.1. Mécanisme électrochimique envisagé

2.1.1 Répartition de la chute de potentiel pointe/film/substrat

Le contact pointe/surface étant de taille nanométrique (le film de Li_xCoO_2 a une épaisseur de 60-100 nm), il est probable que la chute de potentiel soit quasiment entièrement concentrée à l'interface pointe/film. Cette hypothèse est en effet confirmée par des simulations rapportées dans la littérature [LEE11], comme le montre la figure 3.2. Dans cet exemple, la chute de potentiel est principalement localisée dans une zone de moins de 30 nm.

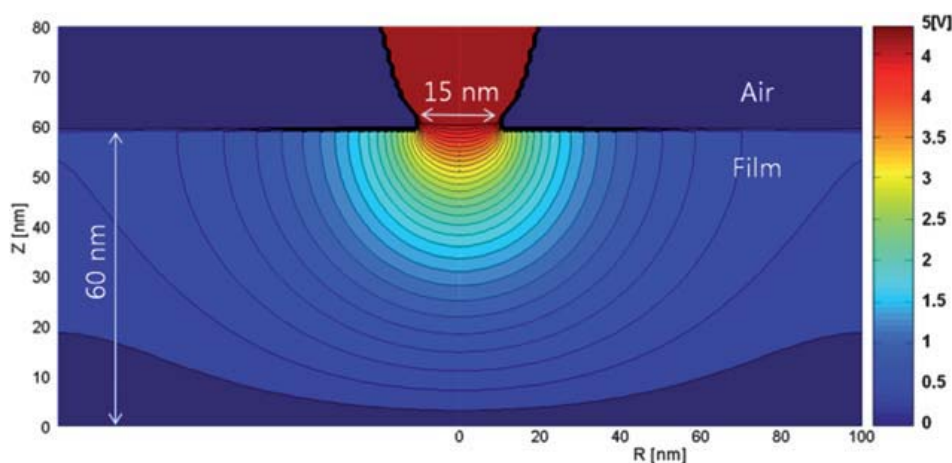


Figure 3.2 : Simulation par éléments finis, montrant la distribution de potentiel pour une tension de +5V entre la pointe et la surface inférieure d'un film, d'après [LEE11].

Cette simulation montre que l'influence du substrat sur lequel repose le film de Li_xCoO_2 est négligeable, ce qui est à corrélérer aux résultats que nous avons obtenus au chapitre précédent : des modifications de conductivité sont observées en surface, quels que soient les substrats (Si dopé, Pt, Au, et Al_2O_3).

2.1.2 Existence d'un ménisque d'eau à l'interface pointe/film

A l'interface pointe AFM / surface, il existe un ménisque d'eau, dont la taille dépend de l'humidité relative hr ambiante, et donc de la pression partielle d'eau $P_{\text{H}_2\text{O}}$ environnante. La figure 3.3 présente des images rapportées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB.), illustrant la présence d'un tel ménisque, pour différentes pressions [WEEK05]. Un tel ménisque d'eau constitue une cellule électrochimique, à l'origine de réactions électrochimiques diverses, en fonction des substrats considérés [STIE97], [LI01].

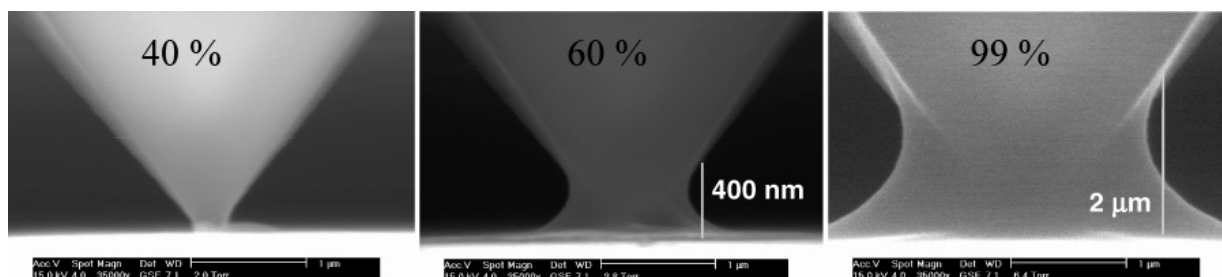


Figure 3.3 : Images MEB de ménisques d'eau pour différentes humidités relatives (40%rh – $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2\text{Torr}$, 60%rh- $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3.2\text{Torr}$, 99%rh – $P_{\text{H}_2\text{O}} = 6.4\text{Torr}$), d'après [WEEK05].

2.1.3 Hypothèse sur la nature des réactions électrochimiques impliquées

Dans notre cas, les expériences sont habituellement réalisées à l'atmosphère ambiante, sous un léger flux d'azote de 0.05 l.min^{-1} . Le couplage de l'oxydo-réduction locale du cobalt du film de Li_xCoO_2 , à la réaction d'oxydo-réduction de l'eau du ménisque, avait été envisagé comme une hypothèse raisonnable, mais non démontrée [MORA11]. Ces réactions sont illustrées par la figure 3.4 suivante.

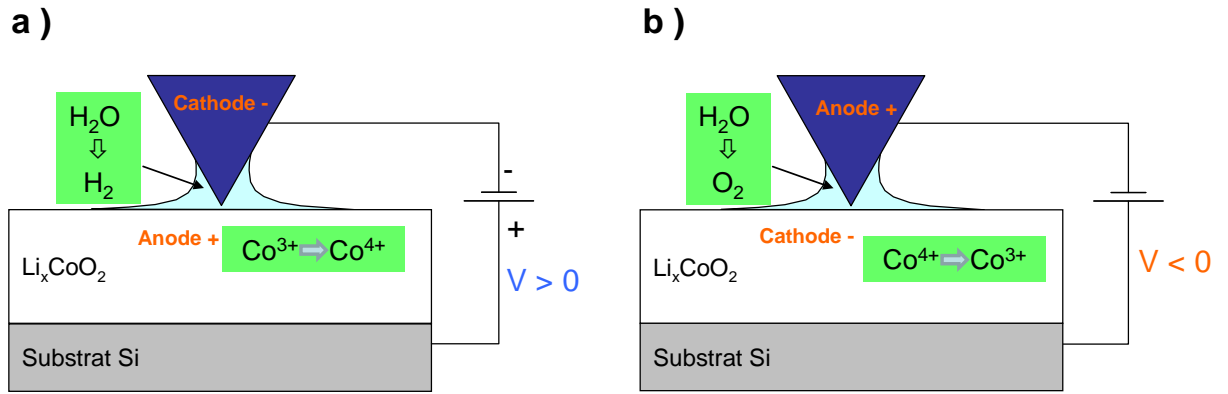
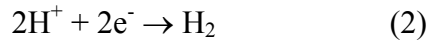
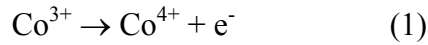


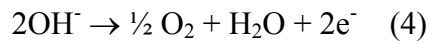
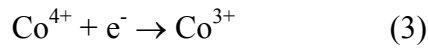
Figure 3.4 : Schémas des mécanismes pointe/surface proposés, a) lorsque le film est polarisé positivement par rapport à la pointe, b) lorsque le film est polarisé négativement par rapport à la pointe.

Dans la situation où le film est polarisé positivement par rapport à la pointe, il y a donc oxydation du cobalt et réduction de l'eau selon les équations suivantes :



Ces équations sont cohérentes avec le fait qu'une tension substrat/pointe positive conduit, comme observé, à une augmentation de la conductivité de la surface du film: une oxydation du cobalt correspond en effet à une diminution de la stœchiométrie x de Li du film de Li_xCoO_2 , ce qui entraîne une augmentation, sur plusieurs ordres de grandeur, de la conductivité du film [MENE99] (voir chapitre 1, section 1.1.2).

Dans la situation où le film est polarisé négativement par rapport à la pointe, il y a cette fois réduction du cobalt et oxydation de l'eau selon les équations suivantes :



Ces équations sont également cohérentes avec le fait qu'une tension substrat/pointe négative conduit à une diminution de la conductivité de la surface du film (voir figure 3.1a).

Si le ménisque est amené à diminuer fortement où même à disparaître, les réactions électrochimiques ne devraient plus être possibles. C'est l'objet de la section suivante.

2.2. Résultats expérimentaux obtenus dans la configuration pointe/surface

2.2.1 Modifications réalisées sous pression de vapeur d'eau environnante faible

Pour étudier l'influence de la pression $P_{\text{H}_2\text{O}}$ environnante sur les modifications de conductivité à la surface des films de Li_xCoO_2 , nous avons utilisé un AFM en environnement contrôlé (Enviroscope de la société Veeco), pour contrôler (et diminuer) $P_{\text{H}_2\text{O}}$. A l'atmosphère ambiante, la pression totale P_{totale} est d'environ 760 Torr, la pression de vapeur saturante de vapeur d'eau atteignant 21 Torr (à 25°C). Pour une humidité relative de 60%, on a donc $P_{\text{H}_2\text{O}} = 14\text{Torr}$. Lorsqu'on diminue la pression totale dans l'enceinte du microscope (par pompe primaire+pompe secondaire), on suppose que le rapport $P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{totale}}$ est conservé : à partir de la mesure de P_{totale} , on connaît donc $P_{\text{H}_2\text{O}}$.

La figure 3.5 illustre le résultat obtenu pour diverses pressions $P_{\text{H}_2\text{O}}$. Pour une pression de 4 Torr, la conductivité de la surface de films de Li_xCoO_2 est modulée sans problème par application de tensions de +8V/-8V. La pression $P_{\text{H}_2\text{O}}$ est ensuite diminuée. Pour $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4.10^{-2}$ Torr, les modifications sont plus faibles. Pour $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4.10^{-5}\text{Torr}$, il n'est quasiment plus possible de modifier la conductivité de la surface. Puis après ré-augmentation de la pression $P_{\text{H}_2\text{O}}$ à 4Torr, les modifications sont à nouveau bien rendues possibles.

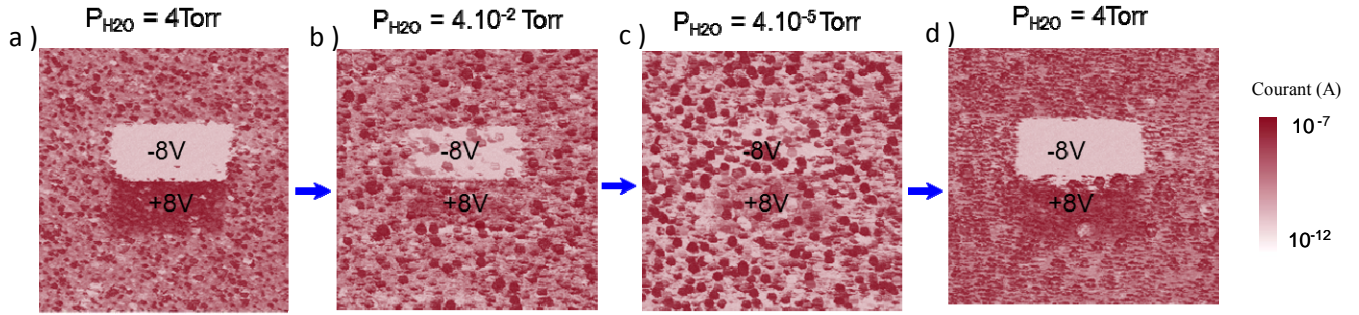


Figure 3.5 : Images électriques d'une zone de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (tension = +1V), après balayage d'une zone de $4 \times 2 \mu\text{m}^2$ à deux tensions différentes (+8V et -8V). (a) Pour $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4 \text{ Torr}$, les modifications sont bien observées ; (b) pour $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$, les modifications sont plus faibles ; (c) pour $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$, les modifications ne sont quasiment plus possibles. (d) Lorsque $P_{\text{H}_2\text{O}}$ est à nouveau égale à 4 Torr, les modifications sont à nouveau réalisables.

2.2.2 Modifications réalisées à l'air ambiant, sous pression de vapeur environnante plus élevée

En utilisant un microscope de type Multimode III (Veeco) les expériences sont habituellement réalisées à l'atmosphère ambiante, sous léger flux d'azote ($0.05 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$, humidité relative $\sim 2\%$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.4 \text{ Torr}$). En appliquant des tensions de +8 ou -8V ; les surfaces modifiées correspondent aux zones balayées (chapitre 1, section 1.2.2).

Nous avons réalisé quelques expériences similaires, en l'absence de flux d'azote (humidité relative 60% à 25°C), donc sous pression de vapeur d'eau plus élevée qu'habituellement : $P_{\text{H}_2\text{O}} = 14 \text{ Torr}$. L'application d'une tension de +6V sur une zone de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ entraîne l'apparition d'une zone plus conductrice, dont l'aire (disque d'environ $15 \mu\text{m}$) s'étend nettement au-delà de la zone balayée, comme on peut le voir sur la figure 3.6 ci-dessous. La présence de petites zones isolantes près de la zone balayée, déjà antérieurement observée sur Na_xCoO_2 , correspond à des dommages irréversibles [SCHN07]. Nous constatons ainsi qu'une pression $P_{\text{H}_2\text{O}}$ élevée ($> 10 \text{ Torr}$) modifie considérablement la surface.

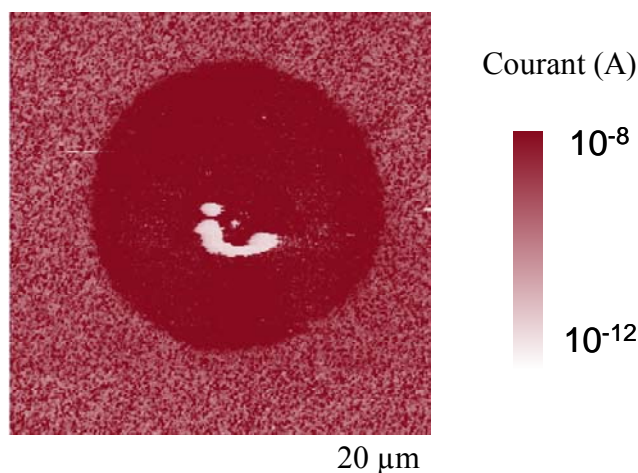


Figure 3.6 : Image électrique (à +1V) d'une surface de Li_xCoO_2 , après balayage d'une zone de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ à une tension substrat/pointe de +6V. La zone modifiée, plus conductrice, a une forme de disque de $15 \mu\text{m}$ de diamètre, bien plus grande que la zone scannée à +6V.

2.2.3 Seuils de tension des réactions à l'origine des modifications observées

Nous avons cherché à estimer les seuils de tension correspondant aux réactions de modifications de la conductivité en surface des films de Li_xCoO_2 . Pour le seuil de tension négatif, nous avons pu facilement mettre en évidence qu'une tension de -0.5V modifie déjà les films, en les rendant moins conducteurs (figure 3.7a).

Pour déterminer le seuil de tension positif, nous avons balayé la pointe sur une ligne de $4 \mu\text{m}$ pendant plusieurs minutes (à 2Hz), puis avons caractérisé (à $10 \times 10 \mu\text{m}^2$) les modifications à +1V. La figure 3.7b illustre les résultats obtenus. Des tensions de +2 et +3V sont encore suffisantes pour modifier le film. Pour une tension de +1.5V, les modifications sont très peu visibles. On peut donc en déduire que le seuil de tension positif est inférieur ou égal à +1.5V.

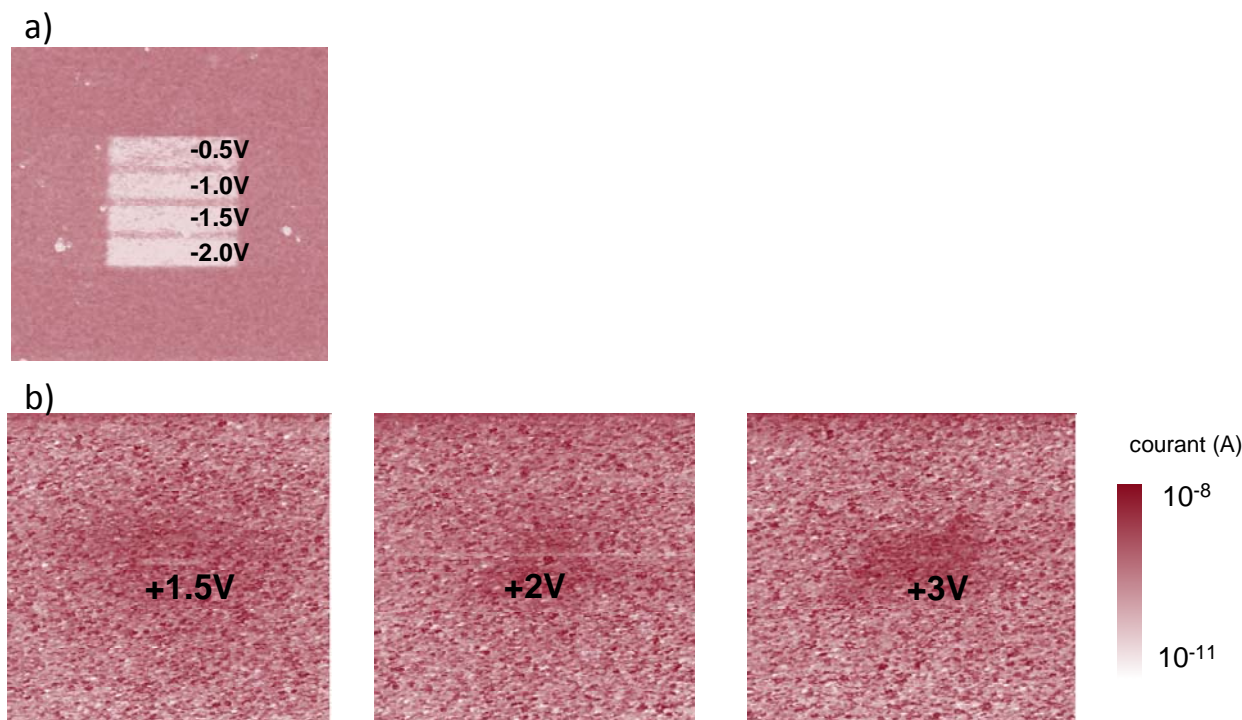


Figure 3.7 : Images électriques (à +1V) d'une zone de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, après balayage, pour diverses tensions de a) de -0.5 à -2V à 2Hz, sur des zones de $4 \times 1 \mu\text{m}^2$, b) de +3 à +1.5V, d'une ligne de $4 \mu\text{m}$ pendant plus de 2 minutes à 2Hz.

2.3. Conclusion

Dans le cas d'un contact nanométrique pointe/film, nous avons envisagé que l'oxydo-réduction du cobalt est couplée à l'oxydo-réduction de l'eau du ménisque, présent au voisinage de l'interface pointe/surface. En faisant varier la pression de vapeur d'eau $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (qui a une influence directe sur la taille de ce ménisque), nous avons effectivement constaté une très grande influence de cette pression de vapeur d'eau sur les modifications de conductivité réalisables en surface des films. Nous pouvons ainsi confirmer la nature des réactions impliquées dans cette configuration.

3. MÉCANISMES DANS LE CAS D'EMPILEMENTS MIM DE TAILLE MICROMÉTRIQUE

Il s'agira ici de chercher à déterminer quelles sont les réactions à l'origine des commutations de résistance dans la configuration d'un contact micrométrique électrode/film/électrode, très différentes des résultats observés précédemment dans la configuration pointe/surface. En particulier, nous avons en effet vu que la nature chimique des électrodes inférieures avait une importance capitale (chapitre 2).

3.1. Étude du caractère filamentaire/non filamentaire des commutations de résistance

La première question posée concerne le caractère -filamentaire ou non- des commutations, d'autant plus que cet aspect est lié à la possibilité de miniaturisation potentielle à l'échelle nanométrique [DITT12]. L'un des protocoles habituels consiste à examiner l'évolution des résistances OFF et ON d'empilements en fonction de l'aire des électrodes. La figure 3.8 présente l'allure de cette évolution. Comme on peut le voir, la résistance basse R_{ON} est indépendante de la surface, et la résistance R_{OFF} décroît, mais cette décroissance n'est pas proportionnelle à la surface. Ces résultats pourraient au premier abord suggérer un mécanisme de type filamentaire. Dans la littérature cependant, en dehors de quelques cas bien définis [SIM05], le comportement $R=f(S)$ apparaît très varié, et ne permet pas de trancher ici de manière univoque [LEE09] [WU11].

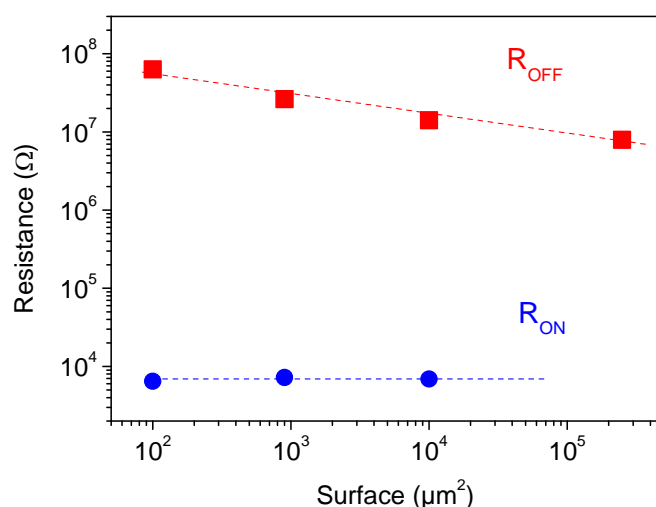


Figure 3.8: Graphe de l'évolution des résistances à l'état OFF (R_{OFF}) et à l'état ON (R_{ON}) d'empilements MIM, en fonction de la surface de l'électrode supérieure.

Nous avons d'autre part observé, dans le cas d'empilements pour lesquels une tension avait été appliquée plusieurs minutes, un effet de « bavage », comme illustré par la figure 3.9. Le film est devenu non seulement plus conducteur sous l'électrode supérieure, mais apparaît aussi plus conducteur *autour* de l'électrode, ce qui semble peu compatible avec un mécanisme impliquant des filaments (qui relient normalement les électrodes inférieure et supérieure).

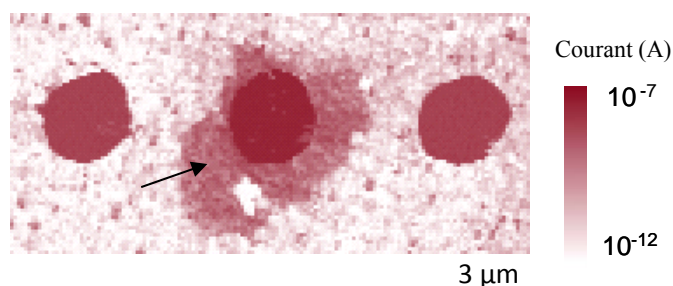


Figure 3.9 : Image électrique (+1V) de la surface d'un film de Li_xCoO_2 , sur lequel se trouvent trois électrodes supérieures (Au/Ti, de diamètre $0.5 \mu\text{m}$). Une tension substrat/pointe de -8V a été préalablement appliquée pendant plusieurs minutes, à l'empilement du centre : pour celui-ci, il y a augmentation de conductivité de la surface, autour de l'électrode supérieure (flèche noire).

Enfin, dans le cas de mécanismes filamenteux, la cinétique de commutation ne fait normalement pas intervenir la taille des électrodes. Dans le cas des films de Li_xCoO_2 , cette cinétique de commutation est très dépendante de la surface des électrodes supérieures (elle sera détaillée dans le chapitre 4, relatif à l'étude de l'applicabilité potentielle aux mémoires). Les résultats obtenus sont donc compatibles avec un mécanisme non-filamenteux, qui reste cependant à déterminer.

3.2. Seuil de tension des réactions à l'origine des commutations de résistance OFF→ON

Dans le cas d'empilements, le seuil des commutations OFF→ON a été estimé pour des rampes de tension plus ou moins rapides, comme illustré par la figure 3.10 ci-après. Il en ressort que la commutation OFF→ON ne se produit que pour des tensions inférieures à -4V. C'est un seuil différent, en valeur absolue, de celui estimé (+1.5V) dans la configuration pointe surface (section 2.2.3), pour rendre le matériau plus conducteur en surface.

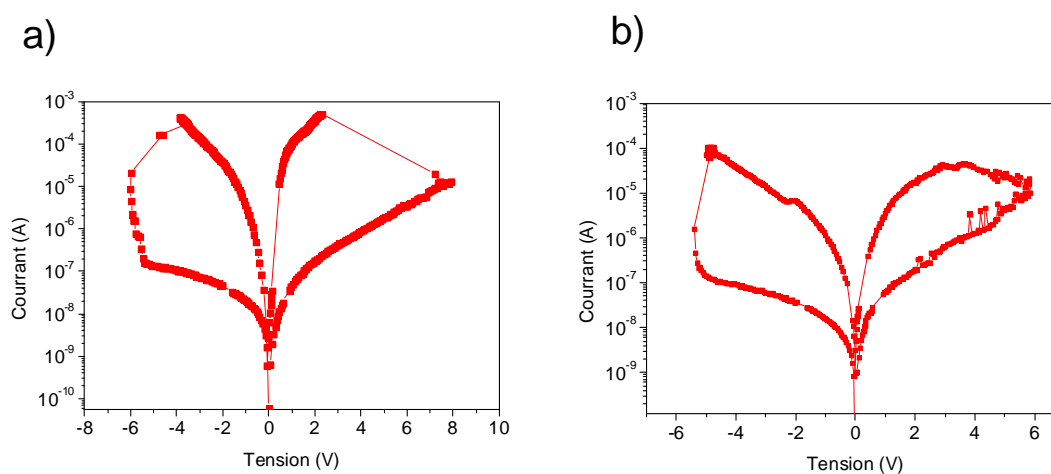


Figure 3.10 : Courbes I-V d'empilements Au/ Li_xCoO_2 /Si dopé p++, pour deux vitesses de rampes de tension différentes : a) $\sim 0.6 \text{ V.s}^{-1}$ b) $\sim 0.06 \text{ V.s}^{-1}$.

3.3. Hypothèse sur la nature des réactions électrochimiques envisagées dans la configuration MIM

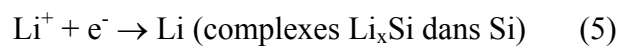
3.3.1 Hypothèse de l'implication de lacunes d'oxygène écartée

Parmi les mémoires émergentes qui mettent en jeu des réactions d'oxydo-réduction (exposées en chapitre 1), les systèmes ECM impliquent la dissolution de l'une des électrodes, appelée électrode active (ex : Ag, Cu). De notre côté, l'électrode supérieure est le plus souvent constituée d'Au, qui n'est pas un matériau facilement oxydable. Les systèmes de type VCM, eux, font intervenir un matériau dont la valence est multiple (ex. TiO_x), ce qui est bien le cas du cobalt dans les films de Li_xCoO_2 (état d'oxydation +3 ou +4).

Mais dans les cellules MIM de type VCM, l'oxydo-réduction de l'élément métallique (Ti, dans TiO_x) s'accompagne le plus souvent d'une migration de lacunes d'oxygène (l'humidité ambiante n'intervient pas). Cette migration de lacunes d'oxygène peut également être induite par une pointe CP-AFM (dans le cas de SrTiO_3 par exemple [DITT12]), sous atmosphère sèche, par application d'une tension pointe/surface de quelques volts (typiquement 3 ou 4V), qui modifie en conséquence la conductivité du matériau. Or, nous avons vu que sous atmosphère sèche, aucune modification ne se produit avec une pointe CP-AFM, ce qui exclut l'implication de lacunes d'oxygène dans notre cas.

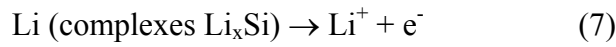
3.3.2 Hypothèse proposée

Dans les empilements MIM, les réactions de commutation sont possibles pour des films de Li_xCoO_2 sur substrats de Si. Nous avons donc émis l'hypothèse que l'oxydo-réduction du cobalt est couplée à celle du lithium, comme illustré par la figure 3.10 suivante. Dans la situation où l'électrode inférieure (le silicium dopé) est polarisée négativement (figure 3.11a), le Co^{3+} est oxydé dans le film de Li_xCoO_2 et il y a migration d'ions Li^+ vers l'électrode de Si (à travers une couche de SiO_2), et réduction en Li dans cette électrode, sous forme de complexes Li_xSi , selon les équations :



Ces équations sont cohérentes avec le fait qu'une tension {substrat/électrode supérieure} négative conduit, comme observé, à une diminution de la résistance de l'empilement: une oxydation du cobalt correspond en effet à une diminution de la stœchiométrie x du film de Li_xCoO_2 , ce qui entraîne une augmentation, sur plusieurs ordres de grandeur, de la conductivité du film.

Dans la situation où l'électrode inférieure (le silicium dopé) est polarisée positivement (figure 3.11b), il y a oxydation du lithium (s'il est présent dans Si), puis migration et réinsertion des ions Li^+ vers le film de Li_xCoO_2 , couplée à la réduction du cobalt dans le film, selon les équations :



Ces équations sont également cohérentes avec le fait qu'une tension {substrat/électrode supérieure} positive conduit à une augmentation de la résistance de l'empilement.

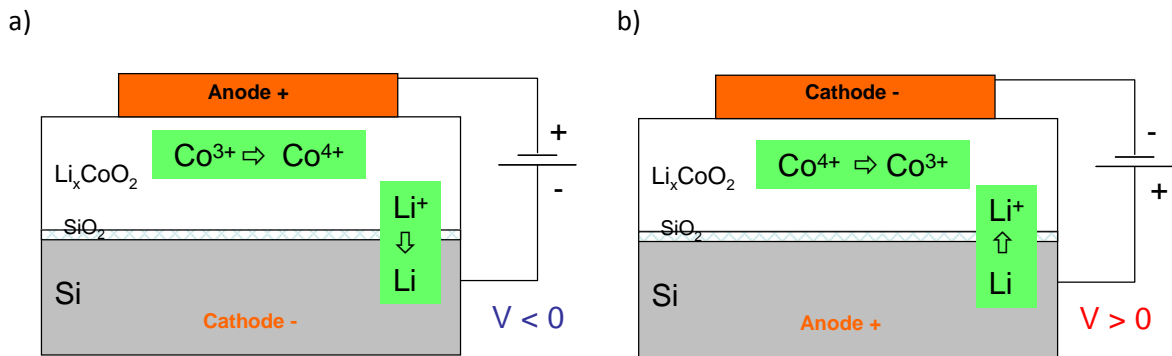


Figure 3.11 : Schémas des mécanismes proposés, a) lorsque le substrat de silicium est polarisé négativement par rapport à l'électrode supérieure, b) lorsque le substrat de silicium est polarisé positivement par rapport à l'électrode supérieure.

Ce mécanisme proposé correspond, dans le domaine des batteries rechargeables, au mécanisme de charge/décharge d'une pile, étudié (à l'échelle millimétrique) par Ariel et al [ARIE05]. Aucune commutation de résistance n'a cependant été observée par cette équipe (peut-être dû à la stœchiométrie $x=0.7$ initiale des films, différente de celle de nos films : $x=0.95$).

3.4. Résultats expérimentaux obtenus et comparaison avec l'hypothèse formulée précédemment

3.4.1 Sens de polarisation pour réaliser la commutation de l'état OFF à l'état ON

Par application de rampes de tension, nous observons qu'à partir de l'état initial (OFF), seule une tension {substrat/électrode supérieure} *négative* conduit à une commutation OFF→ON, comme illustré par la courbe rouge de la figure 3.12. Aucune commutation ne se produit par contre pour une rampe de tension positive (courbe bleue de la figure 3.12). Ce résultat est compatible avec l'hypothèse précédente, car initialement, l'absence de lithium dans le silicium ne peut entraîner de commutation.

Ce phénomène est d'autre part différent de celui du nanocontact pointe CP-AFM/surface, pour lequel, il est possible de moduler la conductivité en rendant le matériau plus conducteur ou moins conducteur, à partir de l'état initial.

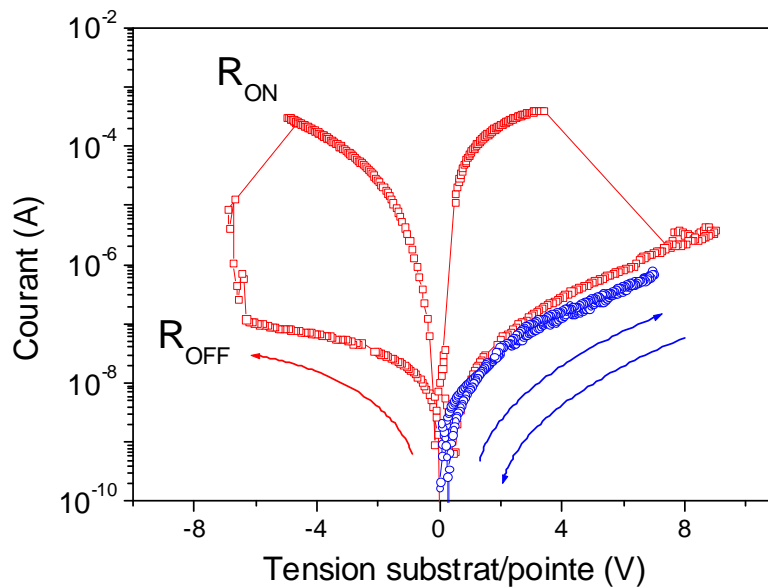


Fig. 3.12: Courbes I-V d'empilements MIM ($30 \times 30 \mu\text{m}^2$), pour des rampes de tension : cycle ($0 \rightarrow -8\text{V} \rightarrow 0 \rightarrow +8\text{V} \rightarrow 0$) pour la courbe rouge et cycle ($0 \rightarrow +7\text{V} \rightarrow 0$) pour la courbe bleue.

3.4.2 Présence d'une couche de SiO_2 à l'interface Li_xCoO_2 / Si

Dans le cas de charge/décharge d'une pile, la présence d'une couche de SiO_2 d'épaisseur supérieure à 9 nm est nécessaire pour éviter de court-circuiter la pile [ARIE05]. Or, nous avons précédemment mis en évidence par TEM (chapitre 2, sections 2.1.2.3 et 2.2.1.2), qu'une couche de SiO_2 existe après recuit des films. L'épaisseur de SiO_2 a été évaluée à 17nm par XPS, comme illustré par la figure ci-dessous.

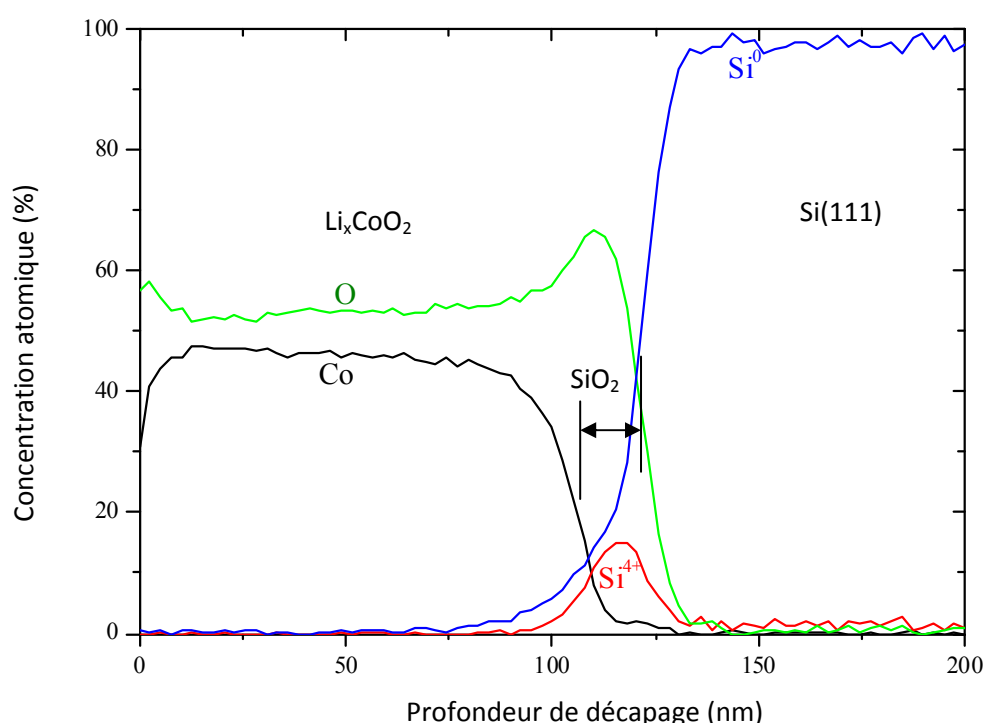


Figure 3.13: Profil, par XPS, de la concentration des éléments en fonction de la profondeur, d'un film de Li_xCoO_2 sur Si dopé (après recuit 1 heure à 550°C sous air). L'épaisseur de SiO_2 a été déterminée à partir des valeurs à mi-hauteur des éléments Co et Si.

3.4.3 Tentative de détection de la présence de Li dans Si, dans l'état ON, par la technique SIMS

Nous avons cherché à mettre en évidence, la présence de Li dans le substrat de Si, après commutation OFF \rightarrow ON (application d'une tension {substrat/électrode supérieure} de -8V pendant quelques secondes), par la technique SIMS. Le résultat est montré par la figure ci-dessous.

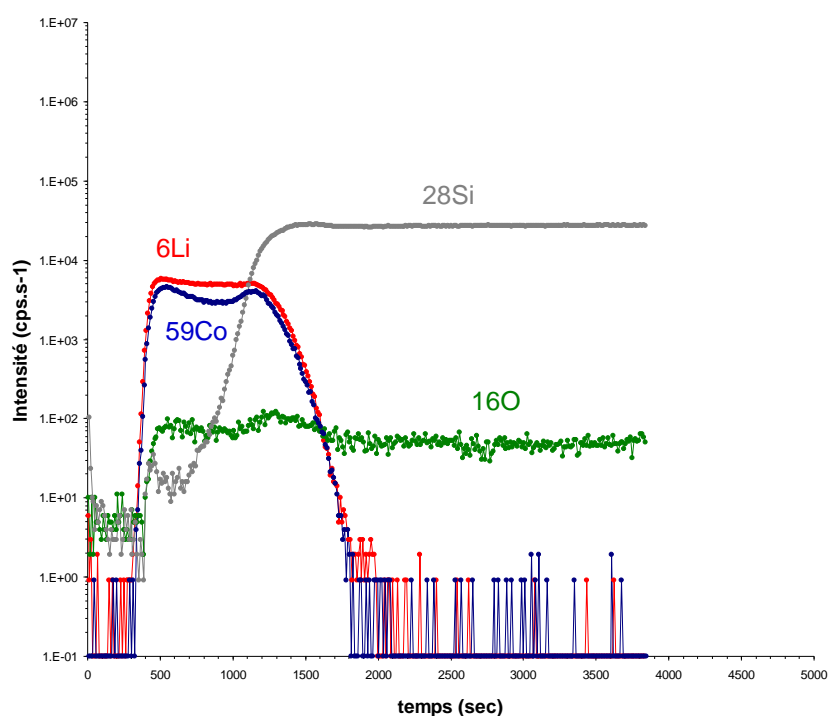


Figure 3.14: Profil, en fonction du temps de décapage (par Cs), des éléments 6Li, 59Co, 28Si et 16O, pour un empilement Au/ Li_xCoO_2 /Si de taille $100 \times 400 \mu\text{m}^2$, après commutation vers l'état ON. La zone décapée est d'environ $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ (zone analysée plus petite).

Comme on peut le voir, l'élément 6Li décroît de la même manière que l'élément 59Co. Il n'est donc pas possible de mettre en évidence une éventuelle présence du lithium dans le silicium. Soit la quantité de lithium mise en jeu est trop faible pour être détectée, soit la profondeur de pénétration de Li dans Si est inférieure à la résolution du SIMS (env 5-10nm).

3.4.4 Apparition d'une force électromotrice après commutation OFF \rightarrow ON

L'hypothèse que nous avons proposée, relative à l'implication de l'oxydo-réduction du lithium, correspond au schéma d'une pile, telle qu'elle a été décrite par Ariel et al [ARIE05]. Nous avons donc cherché à mettre en évidence l'apparition d'une force électromotrice (F.E.M.), dans le but de valider notre hypothèse. Pour cela, le protocole suivant a été utilisé : une tension de -6V est appliquée pendant un temps Δt , puis une courbe I-V de [-1 \rightarrow 0] est réalisée. La figure 3.15 illustre les résultats obtenus. Après application d'une tension de -6V pendant $\Delta t = 5\text{min}$, la courbe I-V passe toujours par l'origine (courbe bleue). Par contre, pour une durée $\Delta t = 15\text{min}$, la courbe I-V correspondante ne passe plus par l'origine (courbe rouge). Une différence de potentiel (DDP) existe, atteignant près de 400mV. Cette DDP est attribuée à une F.E.M.

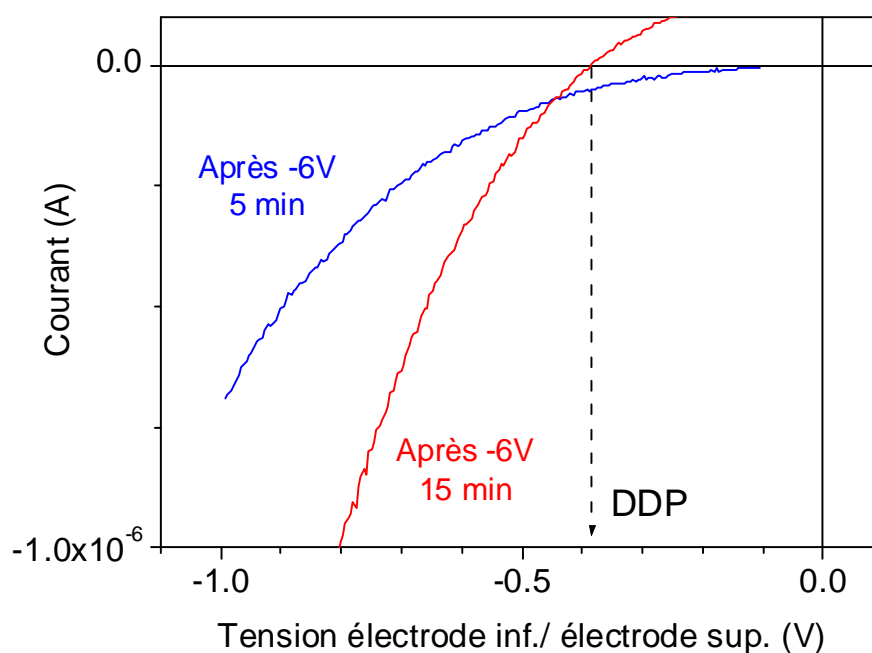


Figure. 3.15 : Courbes I-V d'un empilement $\{\text{Au}(30 \times 30 \mu\text{m}^2)/\text{Li}_x\text{CoO}_2/\text{Si dopé}\}$, enregistrées après deux durées Δt d'application d'une tension de -6V (5min, courbe bleue, 15min, courbe rouge).

3.4.4.1 Commutation et apparition d'une F.E.M, en fonction de la durée d'application d'une tension {substrat/électrode supérieure} négative

Nous avons étudié l'évolution de la résistance d'un empilement, ainsi que la valeur de la F.E.M. correspondante, en utilisant le protocole décrit précédemment. La figure 3.16 illustre les résultats obtenus.

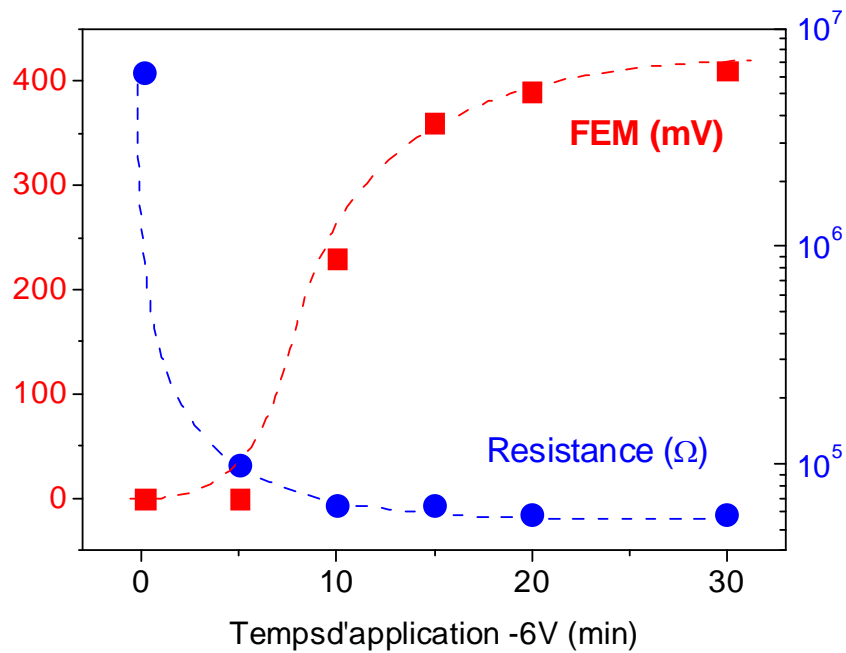


Figure 3.16 : Évolution de la F.E.M. et de la résistance d'un empilement MIM (taille de l'électrode supérieure : $30 \times 30 \mu\text{m}^2$), en fonction de la durée de la tension (-6V) appliquée.

Nous pouvons observer qu'il y a d'abord commutation de l'état OFF vers l'état ON, puis après une durée plus importante du temps d'application ($>5\text{min}$), il y a apparition d'une F.E.M, atteignant environ 400mV.

3.4.4.2 Décharge spontanée de la F.E.M.

Nous avons cherché à estimer le temps au bout duquel la F.E.M. disparaît. Pour cela, des courbes I-V sont réalisées à intervalles de temps réguliers (toutes les minutes). Nous pouvons observer (figure 3.17), que la F.E.M. diminue sur un laps de temps de quelques minutes: elle n'est plus que de 50mV au bout de 5min.

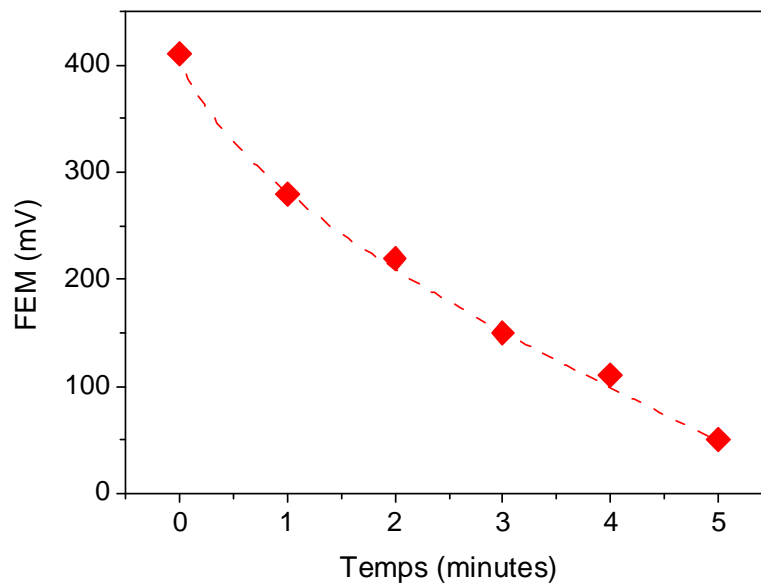


Figure 3.17: évolution de la F.E.M. en fonction du temps.

Deux points sont à noter à ce stade :

- Après décharge spontanée complète (F.E.M. = 0), la résistance de l'empilement ne réaugmente pas : l'état ON reste stable ($\sim 10^4 \Omega$) : il faut appliquer une tension positive $> +2\text{V}$, pour commuter vers l'état OFF,
- La décharge spontanée sur quelques minutes exclut le fait que la tension mesurée soit d'origine capacitive. En effet, dans un tel cas, le temps de décharge serait de l'ordre du produit $R.C$ (soit $< 10^4 \Omega \times 10^{-9} \text{F} = 10^{-5} \text{s}$).

3.4.4.3 Interprétation des résultats précédents

Les résultats rapportés sur ce matériau dans le domaine des batteries (chapitre 1, section 1.1.2) permettent une certaine interprétation des résultats que nous avons obtenus précédemment. Pour $x \geq 0.94$, Li_xCoO_2 est un isolant de bande, alors que pour $x \leq 0.75$, c'est un métal. Dans l'intervalle $[0.75-0.94]$, les deux structures (extrêmement proches) coexistent. Une diminution globale de x est associée à l'évolution de ces deux phases : la phase métallique ($x \approx 0.75$) domine progressivement la phase isolante ($x \approx 0.94$), ce qui correspond à une transition isolant-métal. Dans nos cellules MIM, la stœchiométrie initiale est $x \approx 0.95$. Une tension {électrode inférieure/électrode supérieure} négative entraîne ainsi une migration d'ions Li^+ vers l'électrode en Si, dans laquelle ils sont réduits, ce qui correspond à une diminution de x dans le film. La commutation OFF \rightarrow ON est ainsi corrélée à la croissance, dans le film, de zones métalliques, qui finissent par connecter les surfaces opposées du film. L'application d'une tension sur une durée plus longue conduit à l'apparition d'une F.E.M., qui peut être associée à une diminution de x encore plus importante, en-deçà de 0.75.

La décharge spontanée de la F.E.M. (qui reflète la réinsertion du lithium dans le film de Li_xCoO_2) entraîne une ré-augmentation de x : elle devrait s'accompagner d'une commutation spontanée ON \rightarrow OFF, ce qui n'est pas le cas. Cela peut être corrélé à un phénomène déjà observé dans le domaine des piles rechargeables à base de Li_xCoO_2 (associé à des matériaux différents de Si) : il n'est pas possible de revenir à l'état isolant de départ après le 1^{er} cycle de charge [NISH98], car la totalité des ions Li^+ ne peut pas être réintercalée (seulement env. 95%) [AMAT96][DAHE08]. Cette petite quantité non ré-intercalée serait suffisante pour que le film reste localement à l'état métallique.

3.5. Influence d'un recuit plus long des films, sur la commutation de résistance

Nous avons commencé à étudier l'influence de l'épaisseur de la couche de SiO_2 , sur le comportement de la commutation de résistance, par courbes I-V. Deux temps de recuit ont été examinés : 1h et 7h. Les résultats sont illustrés par la figure 3.17.

Comme on peut le voir, pour un recuit de 1h, les courbes I-V réalisées mettent bien en évidence les commutations de résistance (figure 3.18a). Par contre, pour une même vitesse de rampe de tension (0.6 V.s^{-1}), les empilements MIM correspondant aux films recuits 7h ne présentent pas de commutations (figure 3.18b). Celles-ci existent cependant si la vitesse des rampes de tension est abaissée (0.06 V.s^{-1} , non montré ici). La différence de cinétique de commutation est ainsi à corrélérer avec le temps de recuit.

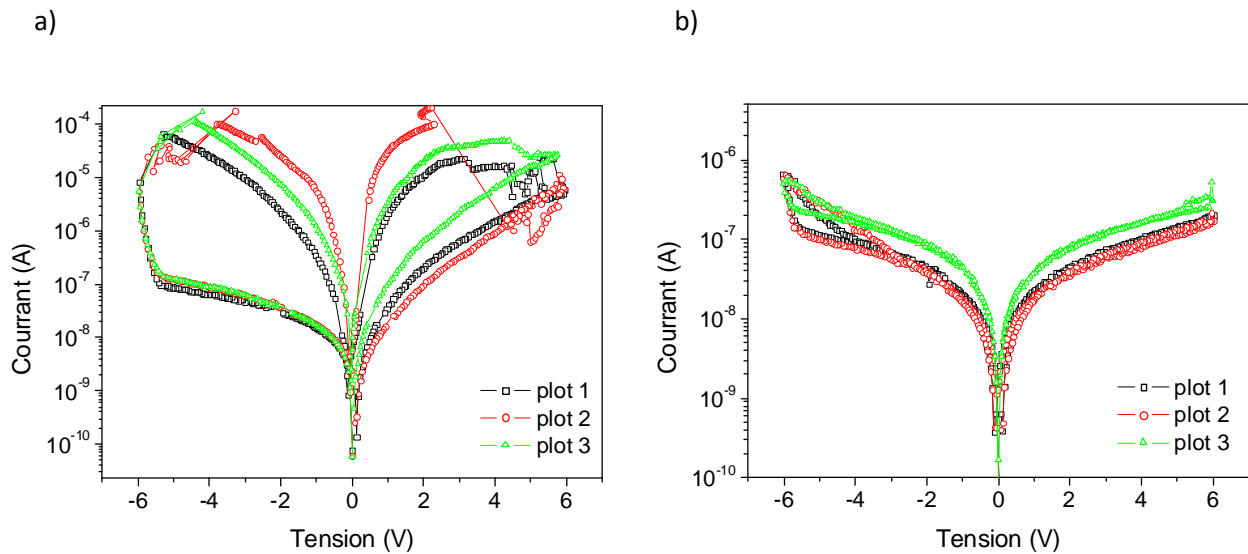


Figure 3.18 : Courbes I-V de plusieurs empilements MIM ($30 \times 30 \mu\text{m}^2$) correspondant à des films de Li_xCoO_2 qui ont été recuits à deux durées différentes :
a) recuit de 1h, b) recuit de 7h

4. CONCLUSION

Dans la configuration d'un contact nanométrique pointe CP-AFM/film, nous avons observé l'influence capitale de la présence d'un ménisque d'eau au voisinage de l'interface pointe/film, sur les modifications de résistance (qui ne dépendent pas de la nature chimique des substrats sur lesquels ont été élaborés les films de Li_xCoO_2). Nous avons ainsi pu en déduire que l'oxydo-réduction du cobalt des films de Li_xCoO_2 est bien couplée à la réaction électrochimique complémentaire de l'eau du ménisque, à l'interface pointe/surface.

Dans le cas du contact micrométrique électrode/film/électrode, les réactions mises en jeu impliquent (au moins partiellement) des phénomènes non filamentaires. De plus, ces réactions dépendent de la nature chimique des électrodes inférieures : nous avons de ce fait émis l'hypothèse que l'oxydo-réduction du cobalt est couplée à celle du lithium dans l'électrode inférieure en Si -formant ainsi une pile-. Cette hypothèse a été corroborée par plusieurs résultats, notamment par l'existence d'une couche intermédiaire de SiO_2 (d'épaisseur supérieure à 10nm) à l'interface film/Si, et par l'apparition d'une force électromotrice. Celle-ci apparaît *après* le phénomène de commutation de résistance OFF→ON, et diminue spontanément en quelques minutes, alors que l'état ON reste stable.

5. RÉFÉRENCES

- [AMAT96] G.G. Amatucci, J.M. Tarascon, L.C. Klein, CoO_2 , the end member of the Li_xCoO_2 solid solution, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1114 (1996).
- [STIE97] Stievenard, D, Fontaine, P.A., Dubois, E., Nanooxidation using a scanning probe microscope: An analytical model based on field induced oxidation, *Appl. Phys. Lett.*, 70, 3272 (1997).
- [NISH98] Nishizawa, M., Yamamura, S., Itoh, T., Uchida, Irreversible conductivity change of $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ on electrochemical lithium insertion/extraction, desirable for battery applications, *Chem. Commun.*, 16, 1631-1632 (1998).
- [MENE99] M.Ménétrier, I. Saadoune, S. Levasseur and C.Delmas, The insulator-metal transition upon lithium deintercalation from LiCoO_2 : electronic properties and ^7Li NMR study, *J. Mater. Chem.*, 9, 1135-1140 (1999).
- [LI01] Li, Y., Maynor, B.W., Liu J. Electrochemical AFM "Dip-Pen" Nanolithography, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 2105-2106 (2001).
- [ARIE05] Ariel, N., Ceder, G., Sadoway, D.R., Fitzgerald, E.A. Electrochemically control transport of lithium through ultrathin SiO_2 , *J. Appl. Phys.*, 98, 023516 (2005).
- [SIM05] Sim, H., Choi, H., Lee, D., Chang, M., Choi, D., Son, Y., Lee, E.H., Kim, W., Park, Y., Yoo, I.K., Hwang, H., Excellent Resistance Switching Characteristics of Pt/SrTiO₃ Schottky Junction for multi-bit Nonvolatile Memory Application, *IEDM Tech. Dig.*, 758-761 (2005).
- [WEEK05] Week, B.L., Vaughn, M.W, DeYoreo, J.J. Direct Imaging of Meniscus Formation in Atomic Force Microscopy Using Environmental Scanning Electron Microscopy, *Langmuir*, 21, 8096-8098 (2005).
- [SCHN07] Schneegans, O, Moradpour, A., Dragos, O., Franger, S., Dragoe, N., Pinsard-Gaudart, L., Chretien, P., Revcolevschi, A., Na_xCoO_2 : A New Opportunity for Rewritable Media ?, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 9882 (2007) [LEE11] Lee, M.H., Hwang, C.S. Resistive switching memory: observations with scanning probe microscopy, *Nanoscale*, 3, 490-502 (2011).
- [DAHE08] Dahéron, L. *et al.* Electron Transfer Mechanisms upon Lithium Deintercalation from LiCoO_2 to CoO_2 Investigated by XPS, *Chem. Mat.*, 20, 583-590 (2008).

- [LEE09] M.Y. Lee *et al*, Electrical Manipulation of Nanofilaments in Transition-Metal Oxides for Resistance-Based Memory, *Nanoletters*, 9, 1476 (2009).
- [MORA11] Moradpour, A. *et al*. Resistive Switching Phenomena in Li_xCoO_2 thin films. *Adv. Mater.* 23, 4141-4145 (2011).
- [WU11] W.T. Wu, J.J.Wu, J.S. Chen, Resistive Switching Behavior and Multiple Transmittance States in Solution-Processed Tungsten Oxide, *ACS Appl. Mat.&Interf.*, 3, 2616 (2011) : dans la partie Supp. Inf.
- [DITT12] Dittmann, R., Muenstermann, R., Krug, I., Park, D., Menke, T., Mayer, J., Besmehn, A., Kronast, F., Schneider, C.M., Scaling Potential of Local Redox Processes in Memristive SrTiO_3 Thin Film Devices, *Proc. IEEE*, 100, 1979-1990 (2012).
- [SCHN12] Schneegans, O., Mai, V.H., Moradpour, A., Auban-Senzier, P., Pasquier, C., Wang, K., Franger, S., Revcolevschi, A., Svoukis, E., Giapintzakis, J., Lecoeur, P., Aubert, P., Agnus, G., Maroutian, T., Salot, R., Chrétien, P., Nanosession : Valence Change Memories – Redox Mechanism and Modelling - Resistive Switching Phenomena in Li_xCoO_2 Thin Films, *Proc. Nature Conf. "Frontiers in Electronic Materials"*, 231 (2012).

CHAPITRE 4

PREMIERS RÉSULTATS SUR L'APPLICABILITÉ POTENTIELLE DES FILMS DE Li_xCoO_2 AUX MÉMOIRES RÉSISTIVES ET MEMRISTORS

SOMMAIRE

INTRODUCTION	139
1. APPLICABILITÉ POTENTIELLE AUX MÉMOIRES RÉSISTIVES.....	141
1.1. Introduction : paramètres importants et performances à atteindre	141
1.2. L'endurance	142
1.2.1 Cellules MIM de taille submillimétrique ($100 \times 400 \mu\text{m}^2$)	142
1.2.2 Cellules de taille $30 \times 30 \mu\text{m}^2$	142
1.2.3 Première étape d'automatisation de la procédure	143
1.3. Stabilité des informations dans le temps.....	144
1.3.1 Essais à haute température : 150°C	144
1.3.2 Stabilité extrapolée à température ambiante.....	145
1.4. Premières observations de commutation à l'échelle submicronique	146
1.5. Plusieurs niveaux de résistance	146
1.6. Cinétique de commutation	147
1.6.1 Par impulsions successives : influence de la surface S des cellules MIM.....	147
1.6.2 Réponse à un échelon de tension.....	148
2. VERS LES CIRCUITS NEUROMORPHIQUES	150
2.1. Introduction : émulation de synapses artificielles.....	150
2.2. Effet cumulatif d'impulsions de tension	151
2.3. Effet de la fréquence des impulsions.....	153
3. CONCLUSION	154
4. RÉFÉRENCES	155

INTRODUCTION

Dans ce quatrième chapitre, quelques résultats préliminaires seront présentés sur les potentialités d'application des films de Li_xCoO_2 aux mémoires résistives et memristors. Dans le domaine des mémoires Re-RAM, quelques paramètres importants seront examinés, notamment l'endurance, la stabilité des informations dans le temps, la miniaturisation, et la cinétique. Ces résultats ne sont encore que très partiels, et demanderont bien évidemment de plus amples études dans le futur.

Enfin, quelques résultats intéressants seront également abordés, qui pourraient trouver application dans le domaine des circuits neuromorphiques : les premiers résultats obtenus sur l'effet cumulatif d'impulsions, ainsi que sur l'influence importante de la fréquence de ces impulsions, seront exposés.

1. APPLICABILITÉ POTENTIELLE AUX MÉMOIRES RÉSISTIVES

1.1. Introduction : paramètres importants et performances à atteindre

Le but principal des mémoires résistives est de pouvoir dépasser les limites actuelles des mémoires Flash. Les exigences actuelles, et pour les 10 prochaines années, portent ainsi sur les critères suivants [WASE09] [LI11] :

- La tension d'écriture V_{wr} : doit être dans la gamme de quelques mV à quelques V (pour les mémoires Flash, des tensions assez élevées sont requises, jusqu'à 15V) ;
- La tension de lecture V_{rd} : doit être sensiblement plus petite que la tension d'écriture afin d'empêcher une écriture non intentionnelle durant l'opération de lecture ;
- Le rapport $R = R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$: doit être supérieur à 10, pour que les états soient facilement différenciables par les amplificateurs de détection ;
- L'endurance: c'est le nombre maximum de cycles d'écriture qu'il est possible de réaliser. La mémoire Flash permet d'atteindre 10^3 - 10^6 cycles (en fonction de la taille des cellules). Une endurance supérieure à 10^4 cycles est ainsi requise ;
- La stabilité des informations doit être supérieure à 10 ans ; elle doit être réalisée pour une contrainte thermique allant jusqu'à 85°C ;
- La rapidité de commutation doit être inférieure à 1 μs (env 100ms pour la mémoire Flash), voire inférieure à 100ns, pour devenir compétitives par rapport aux DRAM (volatiles) ;
- Si de multiples états de résistance existent, des applications dans le domaine de l'informatique cognitive deviennent possibles.

Dans les sections suivantes, nous allons exposer quelques résultats préliminaires que nous avons obtenus sur l'applicabilité potentielle des films de Li_xCoO_2 dans le domaine des mémoires résistives, en examinant quelques critères parmi ceux cités précédemment (endurance, stabilité, ...).

1.2. L'endurance

L'endurance est étudiée sur deux états (OFF et ON), en appliquant des impulsions de tension (de valeurs et durées adéquates) pour provoquer la commutation de résistance dans un état, puis re-commutation dans l'état précédent (cycle complet). La lecture de l'état de résistance (après chaque impulsion) est réalisée en appliquant une tension plus faible (typiquement +1V). L'allure schématique simplifiée d'un cycle de tension est illustrée par la figure 4.1a ci-dessous. Ces tensions sont appliquées à des cellules de type MIM, via une pointe CP-AFM en contact avec l'électrode supérieure (figure 4.1b).

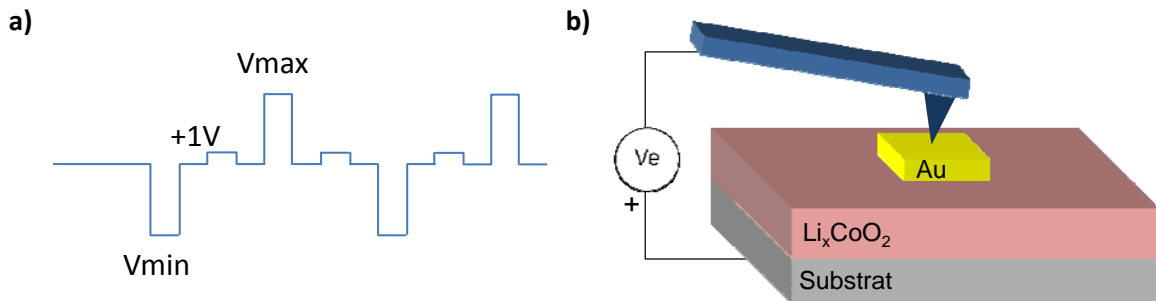


Figure 4.1 : a) Allure schématique des tensions appliquées pour la commutation de résistance (V_{min} et V_{max}) et la lecture (+1V), b) schéma d'une cellule MIM considérée, pour examiner l'endurance.

1.2.1 Cellules MIM de taille submillimétrique ($100 \times 400 \mu\text{m}^2$)

Pour cette taille de cellule, l'endurance ne dépasse guère quelques unités (5 à 10); ceci a été principalement attribué au fait que le film contient des défauts, dont la probabilité de présence augmente avec la surface des cellules.

1.2.2 Cellules de taille $30 \times 30 \mu\text{m}^2$

Pour ces cellules de taille plus petite ($30 \times 30 \mu\text{m}^2$) que les précédentes, nous avons observé une nette amélioration de l'endurance, qui atteint cette fois environ une centaine de cycles (figure 4.2). Ces résultats préliminaires ont été obtenus de manière « manuelle » (action réalisée par l'opérateur pour chaque étape d'écriture/lecture).

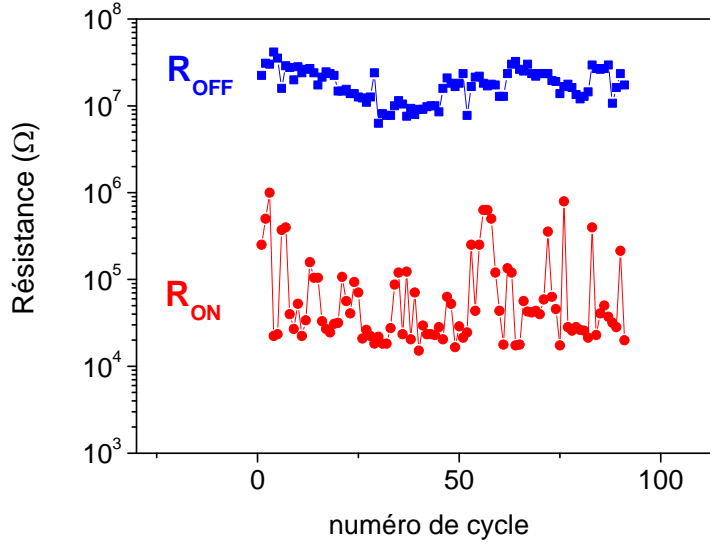


Figure 4.2 : Endurance observée sur des cellules de taille $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ (impulsions : $\pm 7\text{V}$ de durée 200ms, espacées de 2s).

1.2.3 Première étape d'automatisation de la procédure

Une procédure d'automatisation complète est en cours de réalisation, afin que l'endurance puisse être examinée sans aucune action de l'opérateur pendant l'expérience. Les tout premiers résultats (impulsions $\pm 8\text{V}$, durée d'impulsion 100 millisecondes) sur des cellules $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ (figure 4.3) montrent des cycles de rapport environ 10^2 pour 400 cycles (l'expérience n'a pas été poursuivie au-delà de ce nombre).

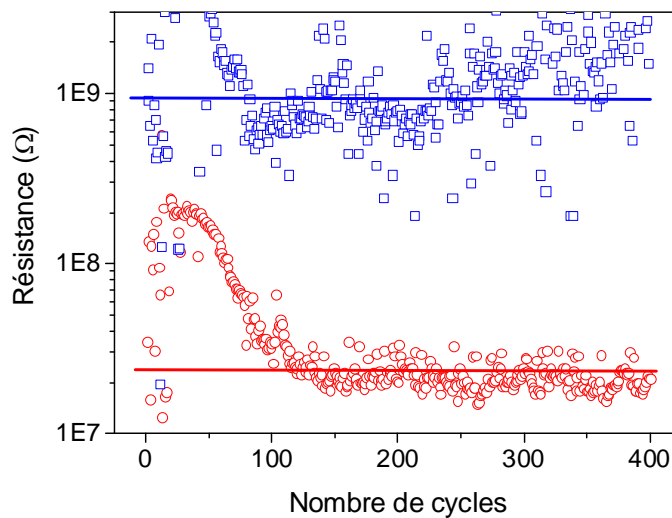


Figure 4.3 : Premiers essais de commutations de résistance, via la mise en place d'une procédure automatisée d'acquisition ; 400 cycles ont été réalisés.

Ces résultats prometteurs seront à poursuivre, en optimisant les paramètres des impulsions de tension appliquées, et en étudiant des cellules de surface plus faible.

1.3. Stabilité des informations dans le temps

La stabilité est la capacité d'une cellule de mémoire à maintenir, dans le temps, une information mémorisée si la cellule n'est pas traitée. Dans une mémoire de type Re-RAM, le temps pendant lequel cette information est stable, est limité par des processus de relaxation au sein de la cellule. Nous avons examiné cette stabilité en étudiant l'évolution des états OFF et ON, au cours du temps, à haute température.

1.3.1 Essais à haute température : 150°C

Pour ces expériences, nous avons utilisé un AFM en environnement contrôlé (Enviroscope). Une cellule MIM, sous vide primaire (10^{-3} Torr) à une température de 150°C, est mise dans l'état ON (basse résistance), et l'évolution de cette résistance (R_{ON}) est relevée pendant 4 heures. Puis la cellule est commutée sur l'état OFF, et l'évolution de la résistance correspondante (R_{OFF}) également relevée en fonction du temps. Le résultat est illustré par la figure 4.4 : R_{ON} est parfaitement stable, et R_{OFF} augmente très légèrement (en s'écartant de R_{ON}).

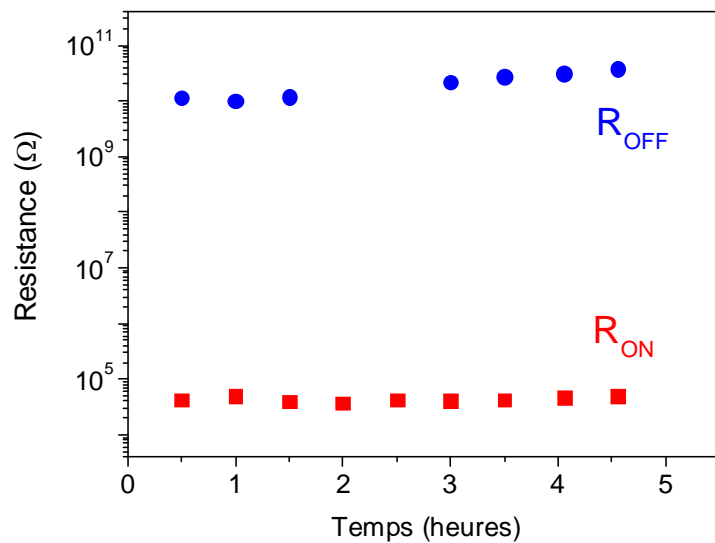


Figure 4.4 : Stabilité, à 150°C, des états ON et OFF au cours du temps (temps total d'analyse pour chaque état : 4h).

Compte tenu de la stabilité observée, excellente à 150°C , il a été nécessaire d'augmenter la température, pour étudier la durée maximale de stabilité des états. C'est l'objet de la section ci-après.

1.3.2 Stabilité extrapolée à température ambiante

La dépendance en température de la vitesse d'une réaction chimique caractérisée par une énergie d'activation, suit normalement la loi d'Arrhenius. Il est ainsi possible, à partir du temps maximum pendant lequel les informations d'une mémoire Re-RAM restent stables à diverses températures, d'obtenir une estimation, par extrapolation, du temps de stabilité à température ambiante; c'est de cette manière, que le temps de stabilité à température ambiante a été estimé pour TaO_x par Z. Wei et al [WEI08].

Nous avons donc étudié ce temps de stabilité pour trois températures (190°C , 180°C , et 170°C). L'état OFF est toujours resté stable ; pour l'état ON par contre, nous avons observé une transition brutale $\text{ON} \rightarrow \text{OFF}$. La courbe 4.5 illustre les résultats obtenus : nous observons que la durée de stabilité diminue avec la température, et pouvons en déduire, par extrapolation, une durée de stabilité des informations bien au-delà de 10 ans à température ambiante, mais aussi pour une température de 85°C .

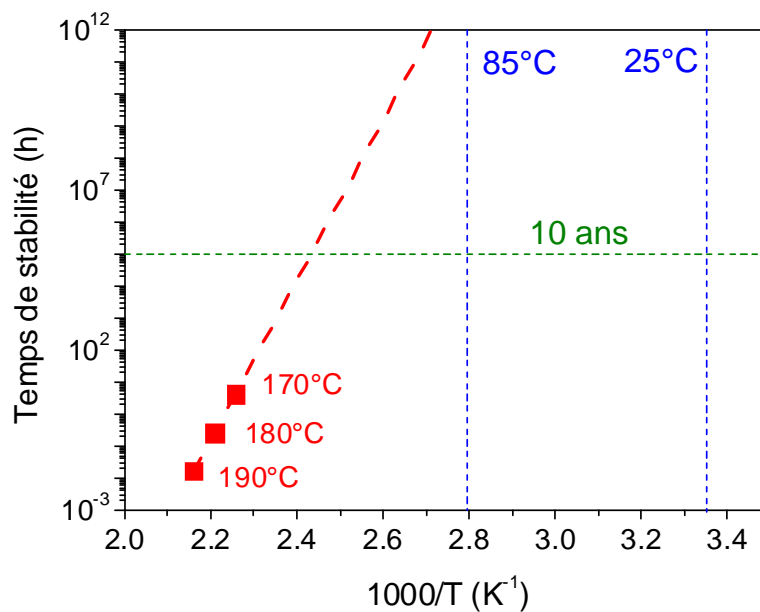


Figure 4.5 : Temps de stabilité de l'état ON, en fonction de l'inverse de la température ($1000/T$), où, par extrapolation, une durée de stabilité supérieure à 10 ans est estimée à 85°C et à température ambiante.

1.4. Premières observations de commutation à l'échelle submicronique

De toutes premières études ont été réalisées sur des cellules MIM de taille $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$ (Au/Ti/ Li_xCoO_2 /Si dopé). Les courbes I-V typiquement enregistrées montrent clairement un phénomène de commutation réversible (figure 4.6). Le rapport $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ atteint 2.10^3 (à +2V). Ces résultats sont très prometteurs, pour aller vers des cellules de taille nanométrique.

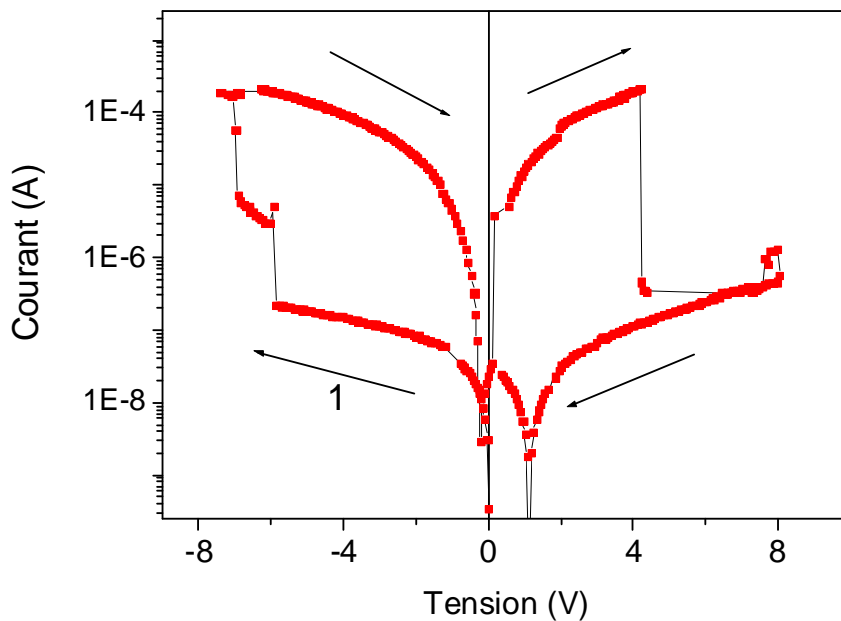


Figure 4.6 : Courbe I-V ($0 \rightarrow -8\text{V} \rightarrow +8\text{V} \rightarrow 0$, à 0.6V.s^{-1}) d'une cellule MIM de taille $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$. Une commutation OFF \rightarrow ON est observée à une tension négative d'environ -6V, et une commutation ON \rightarrow OFF apparaît pour une tension positive d'environ +4V.

1.5. Plusieurs niveaux de résistance

Nous avons commencé par tester l'existence de plusieurs niveaux de résistance (>2) par courbes I-V. Comme on peut le voir sur la figure 4.7, quatre états sont ici mis en évidence, permettant déjà à ce stade, de confirmer la possibilité de stockage multi-niveaux.

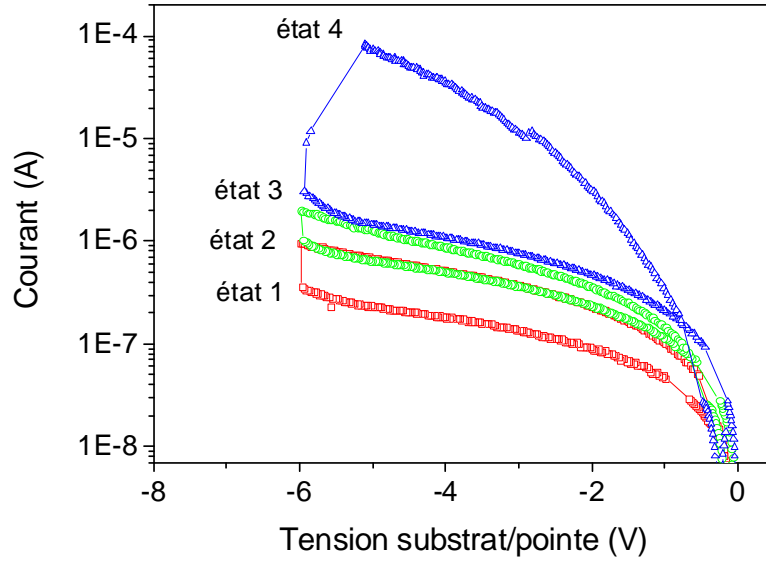


Figure 4.7: Courbes I-V successives ($0 \rightarrow -6\text{V} \rightarrow 0\text{V}$, à 3V.s^{-1}). Pour la première courbe (en rouge) et la seconde (en vert), un temps d'attente de 1s est appliqué à -6V . Pour la courbe bleue, un temps d'attente de 2s est appliqué à -6V . Quatre états de résistance bien distincts sont observés ici.

Nous avons ensuite procédé à l'étude de la modulation de résistance, au travers de l'utilisation d'impulsions de tension. Ces résultats seront exposés en section 2.2, lorsque sera abordée l'applicabilité potentielle aux circuits neuromorphiques.

1.6. Cinétique de commutation

1.6.1 Par impulsions successives : influence de la surface S des cellules MIM

Nous avons étudié la décroissance progressive de l'état OFF vers l'état ON par application d'impulsions de tension successives (-8V , durée 50ms, intervalle entre impulsions : 100ms) à des cellules MIM dont la surface S de l'électrode supérieure varie de 500×500 jusqu'à $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. La résistance est mesurée après un certain nombre d'impulsions, en appliquant une tension de $+1\text{V}$.

Comme on peut le voir sur la figure 4.8, l'influence de la surface S est extrêmement importante sur la décroissance de la résistance. Pour les cellules MIM les plus petites ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$), la résistance décroît nettement plus rapidement (en fonction du nombre d'impulsions) que pour les cellules les plus grandes ($500 \times 500 \mu\text{m}^2$). Ceci tend à indiquer qu'une fraction volumique (cependant inconnue à ce stade) est impliquée dans la cinétique de transition.

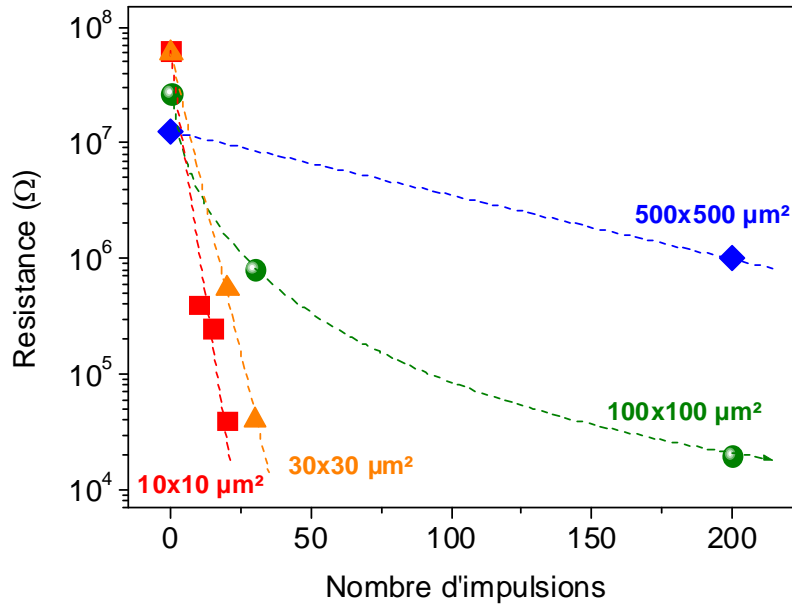


Figure 4.8 : Résistance de cellules MIM, en fonction du nombre d'impulsions (-8V, durée 50ms, 100 ms entre impulsions), pour diverses surfaces d'électrodes supérieures, de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ à $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.

1.6.2 Réponse à un échelon de tension

Nous avons commencé à étudier une autre méthode pour observer la cinétique de commutation de résistance. Un échelon de tension (-8V par exemple) est appliqué à une cellule MIM de taille $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, par un générateur de tension (l'électrode supérieure est reliée à un fil par laque d'argent), et l'évolution du courant est relevée en fonction du temps, par un oscilloscope, pendant la transition OFF \rightarrow ON. La figure 4.9 montre l'enregistrement d'une telle évolution.

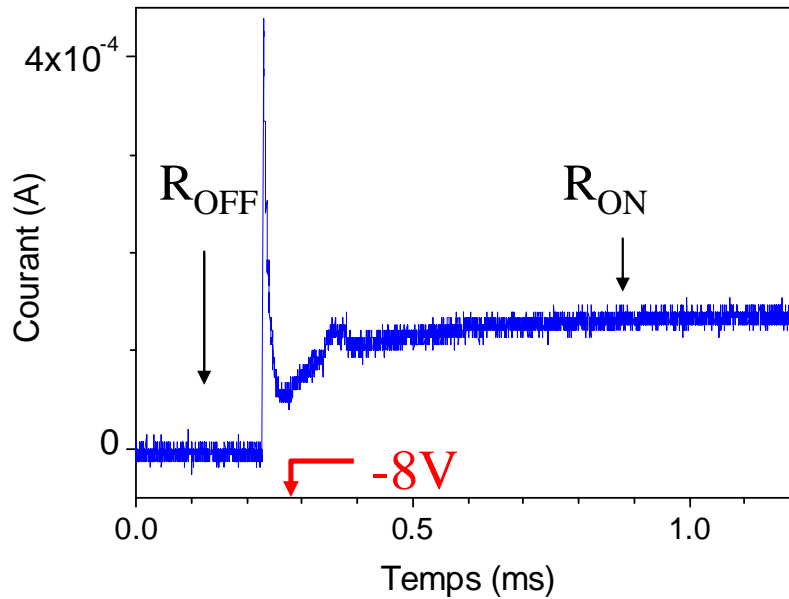


Figure 4.9 : Évolution, en fonction du temps, du courant dans une cellule MIM de taille $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, après application (flèche rouge) d'un échelon de tension de -8V.

Nous observons que le temps de commutation de l'état OFF \rightarrow ON (après le pic de courant correspondant à la réponse capacitive de la cellule) est d'environ 200-300 μs , ce qui est nettement plus rapide qu'observé à la section précédente. A l'heure actuelle, la raison précise de cette différence de comportement n'est cependant pas encore bien comprise.

D'autre part, dans le futur, comme le Résiscope ne permet pas l'application d'impulsions de durée inférieure à 0,1ms, il est prévu d'utiliser un générateur externe, qui pourra appliquer des impulsions aux cellules MIM, via une pointe CP-AFM en contact avec l'électrode supérieure.

2. VERS LES CIRCUITS NEUROMORPHIQUES

2.1. Introduction : émulation de synapses artificielles

L'architecture informatique, dans sa conception traditionnelle (Von Neumann [VONN51]), est actuellement confrontée à plusieurs défis : l'augmentation de la consommation électrique avec le nombre et la densité des dispositifs élémentaires, la propagation incontrôlée d'erreurs, et le caractère séquentiel des calculs qui ne peut être résolu que par la multiplication des unités de traitement (CPU).

Le cerveau, quant à lui, est infiniment plus efficace que les meilleurs ordinateurs, dans certaines tâches précises de reconnaissance (images, sons, ...) ou de classification, avec en plus une très grande efficacité en termes de consommation (20-40W), et une très bonne tolérance aux défauts. Or le cerveau met en jeu un fonctionnement totalement différent : le traitement d'informations est réalisé par des neurones et leurs connexions internes, les synapses [KAND76].

Des recherches ont ainsi pour but de réaliser des ordinateurs qui pourraient traiter l'information de la même manière que le cerveau (neurones + synapses). Les circuits de programmation (en technologie CMOS) peuvent être considérés comme des neurones, et les circuits d'apprentissage comme des synapses reliant les neurones entre eux [JO10]. Les synapses (nettement plus nombreuses que les neurones) connectent ou déconnectent progressivement ces neurones en fonction de la nature des stimuli reçus.

Les synapses ont déjà été émulées par des circuits de type CMOS [ARTH06], mais le nombre d'éléments et la surface requise (jusqu'à une centaine de μm^2) ne permettaient pas d'envisager une application prochaine dans ce domaine. En 2008 cependant, le lien a été fait entre les mémoires résistives, et les memristors (mémoires analogiques à deux terminaux). Ce lien [STRUK08] [SNID08] en vue notamment des possibilités de calculs analogiques, a ainsi apporté des perspectives toutes nouvelles dans le domaine de l'informatique cognitive : les mémoires résistives (dans le cas de l'existence d'états multi-niveaux) peuvent s'avérer extrêmement bien adaptées à l'émulation de synapses artificielles, impliquant un encombrement spatial drastiquement plus faible que les circuits CMOS réalisant la même fonction (un exemple est illustré par la figure 4.10a).

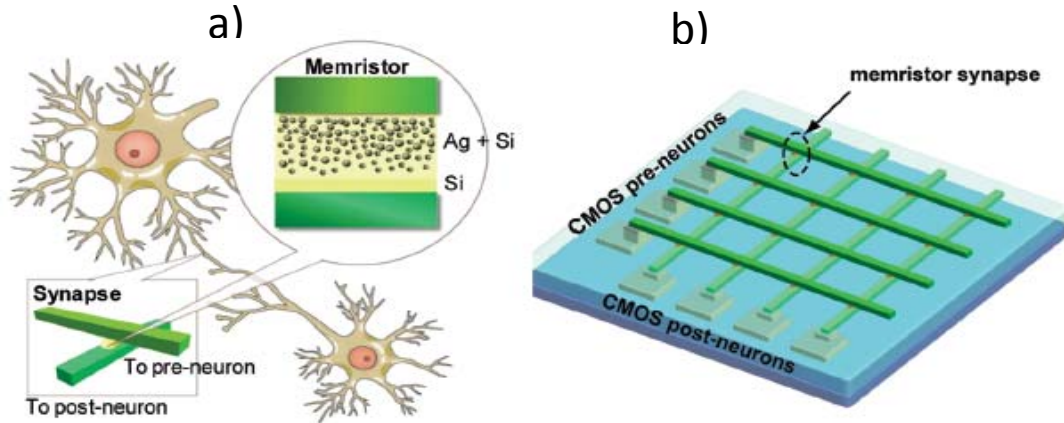


Figure 4.10: D'après [JO10] : a) illustration schématique du concept de l'émulation de synapses par des memristors (Ag+Si dans cet exemple particulier), b) diagramme schématique d'un circuit neuromorphique, impliquant des neurones (CMOS) et des synapses (memristors) en configuration de barreaux croisés.

Ces synapses artificielles ont la propriété de pouvoir être programmées à la manière d'une synapse biologique, ce qui ouvre la voie à l'implémentation de mécanismes d'apprentissage performants et présents dans le vivant, tels que la plasticité synaptique de type STDP (Spike Timing-Dependent Plasticity) [HEBB49]. Les stimuli modifient ainsi de manière *cumulative*, le poids des synapses –la conductance des memristors. D'autre part, cette connectivité est également renforcée lorsque l'action de stimuli est réalisée plus rapidement (à des fréquences plus élevées) [MARK96].

Dans les sections suivantes, nous allons exposer quelques résultats préliminaires obtenus, concernant les deux effets cités précédemment.

2.2. Effet cumulatif d'impulsions de tension

Dans cette partie, nous avons cherché à étudier l'effet cumulatif de la réponse des cellules MIM ($\text{Au/Li}_x\text{CoO}_2/\text{Si}$ dopé, $30 \times 30 \mu\text{m}^2$), sous l'action d'impulsions de tension. Une pointe CP-AFM immobile est en contact avec l'électrode supérieure. Une tension continue de +1V est appliquée (utilisée pour l'étape de lecture). Des impulsions de polarité négative (-7V) sont successivement appliquées, suivies par des impulsions de polarité positive (+7V), comme schématiquement illustré par la figure 4.11.

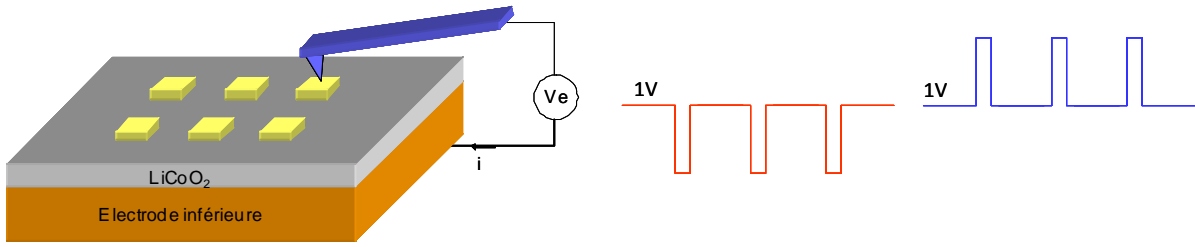


Figure 4.11: Schéma de la configuration utilisée, pour étudier l'effet cumulatif de l'application de trains d'impulsions de polarité négative (en rouge), puis positive (en bleu).

Les résultats typiquement obtenus sont illustrés par la figure 4.12. Des impulsions négatives conduisent à une augmentation très importante de la conductance des cellules MIM après chaque train de 20 impulsions (en rouge, courant mesuré à +1V) : le courant augmente de 10^{-9}A à presque 10^{-5}A . À partir de cet état, des impulsions positives entraînent à nouveau une diminution drastique de la conductance (en bleu, courant mesuré après chaque train de 30 impulsions).

Ces observations soulignent le comportement memristif des films de Li_xCoO_2 dans la configuration MIM : la conductance -le poids des synapses artificielles émuloées- peut ainsi être programmée par des impulsions de tension de forme adaptée.

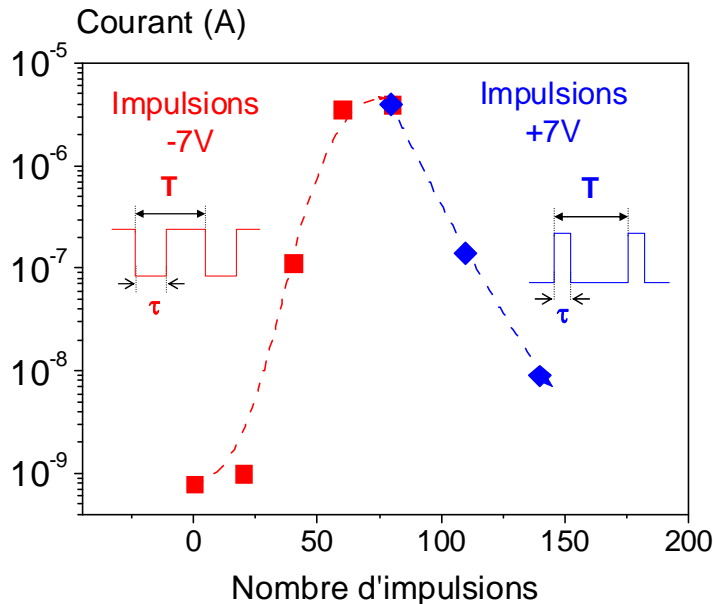


Figure 4.12 : Évolution de la conductance de cellules $\{\text{Au}/\text{Li}_x\text{CoO}_2/\text{Sidopé}\}$ de $30 \times 30 \mu\text{m}^2$: la conductance est mesurée après chaque groupe de 20 impulsions de polarité négative (en rouge, -7V, $\tau=50\text{ms}$, $T=100\text{ms}$), puis après chaque groupe de 30 impulsions de polarité positive (en bleu, +7V, $\tau=10\text{ms}$, $T=100\text{ms}$).

2.3. Effet de la fréquence des impulsions

Nous avons également entrepris d'étudier la plasticité des synapses – la conductance des cellules MIM- en fonction de la fréquence des impulsions.

Pour cela, le courant est mesuré (à +1V) avant (i_{init}) et après (i_{fin}) 20 impulsions (-7V, de durée $\tau = 50\text{ms}$) ; ces expériences sont réalisées pour diverses fréquences $f = 1/T$ (voir encart de la figure 4.13). L'évolution du rapport $R_i = i_{\text{fin}} / i_{\text{init}}$ (figure 4.13) est extrêmement importante en fonction de la fréquence, allant de 2 à plus de 1000. L'origine de ce phénomène de plasticité (pour des impulsions qui ne se recouvrent pas) reste cependant encore à préciser.

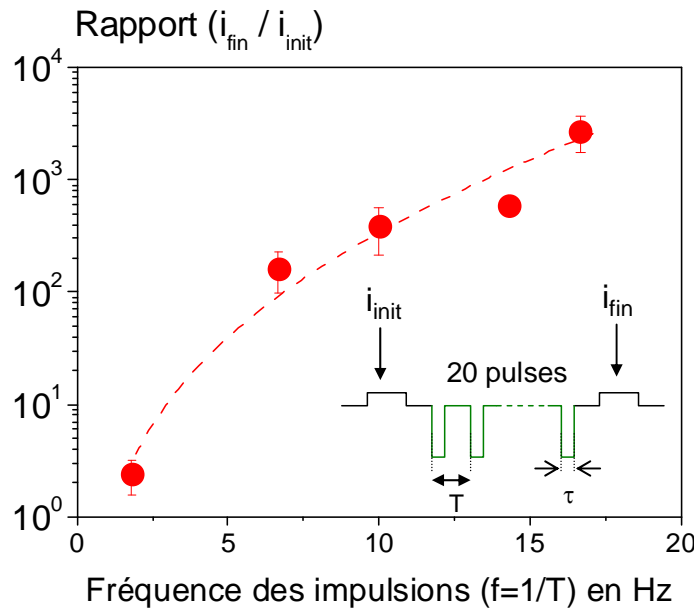


Figure 4.13 : Évolution du rapport $R_i = i_{\text{fin}} / i_{\text{init}}$ (voir encart) de cellules MIM ($30 \times 30 \mu\text{m}^2$), en fonction de la fréquence f des impulsions (-7V, durée $\tau = 50\text{ms}$).

3. CONCLUSION

Concernant les potentialités d'application des films de Li_xCoO_2 aux mémoires Re-RAM, plusieurs paramètres ont été examinés de manière préliminaire. Les premiers résultats obtenus sur des cellules MIM de $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ montrent une endurance d'environ 100, bien supérieure à l'endurance de cellules de plus grande taille ($100 \times 400 \mu\text{m}^2$). De plus, la stabilité des valeurs extrêmes (R_{ON} et R_{OFF}) s'avère excellente à très haute température (150°C), et l'extrapolation à température ambiante montre une stabilité supérieure à 10 ans. D'autre part, les premiers essais à l'échelle submicronique ($0.5 \mu\text{m}$) montrent une commutation de résistance dont le rapport $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ est comparable aux cellules de taille supérieure, ce qui est prometteur en vue d'une miniaturisation ultérieure plus poussée. Enfin, les premiers résultats obtenus pour la cinétique montrent une dépendance en fonction de la taille des électrodes : plus celle-ci diminue, plus la commutation apparaît rapide. Ces résultats positifs demanderont bien évidemment à être précisés par de plus amples études dans le futur.

De premiers résultats obtenus récemment ont également montré un comportement memristif très marqué des films de Li_xCoO_2 dans la configuration MIM : des impulsions de tension (qui ne se recouvrent pas) permettent d'augmenter ou diminuer de manière très significative, sur plusieurs ordres de grandeur, la conductance des cellules MIM. De plus, la fréquence des impulsions joue un rôle extrêmement important sur les modifications enregistrées. Ce comportement memristif sera à étudier de manière plus approfondie, pour mieux en comprendre l'origine exacte.

4. RÉFÉRENCES

- [HEBB49] D.O. Hebb, *The organization of behaviour. A neuropsychological theory*, John Wiley and Sons Inc, 1949.
- [VONN51] J. von Neumann : The General and Logic Theory of Automata, in: Cerebral Mechanism in Behavior , *The Hixon Symposium* (Ed:L. A. Jeffres), John Wiley , New York 1951.
- [KAND76] E. R. Kandel , *Cellular Basis of Behavior-An Introduction to Behaviour Neurobiology* , W. H. Freeman and Company , San Francisco 1976.
- [MARK96] Markram, H., Gupta, A., Uziel, A., Wang, Y., Tsodyks, M. Information processing with frequency-dependent synaptic connections. *Neurobiology of learning and memory*, 70, 101-112 (1998).
- [ARTH06] J. Arthur, K. Boahen, "Learnin in silicon : timing is everything", in Advances in Neural Information Processing Systems, Y. Weiss, B. Shölkopf, and J. Platt, Eds Cambridge, MA : MIT Press, 2006, vol 18, pages 75-82.
- [SNID08] Snider, G.S IEEE/ACM International Symposium on Nanoscale Architectures; Anaheim, CA, June, 85-92 (2008).
- [STRUK08] Strukov, D.B., Snider, G.S., Stewart, D.R., Williams, R.S. The missing memristor found. *Nature* **453**, 80-83 (2008).
- [WEI08] Z. Wei et al., IEEE Tech. Dig. IEDM, 293 (2008).
- [WASE09] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov and K. Szot, Adv. Matter. 21, 2632 (2009).
- [JO10] Jo, Sung Hyun, et al. "Nanoscale memristor device as synapse in neuromorphic systems." *Nano letters* 10.4 (2010): 1297-1301.
- [LI11] LI Y. T, Long S, Liu Q, Lu H.B, Liu S et al. *An overview of resistive random access memory devices*. Chinese Sci Bull, 2011, 56: 3072-3078, doi: 10.1007/s11434-011-4671-0.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Pour dépasser les limites actuelles de la mémoire Flash (densité d'informations, rapidité d'accès, endurance), un grand nombre de recherches se développent autour de divers types de mémoires, appelées émergentes. L'une des pistes explore notamment le concept de mémoire résistive (Re-RAM), qui repose sur la commutation de résistance via l'application d'une tension. Concernant les mémoires Re-RAM « électrochimiques », les mécanismes d'oxydo-réduction impliqués, cependant encore assez peu connus, sont souvent de type filamentaire, mettant dans ce cas en jeu des migrations de cations d'éléments métalliques (provenant des électrodes, par exemple en Ag ou Cu), ou de lacunes d'oxygène (par exemple dans TiO_x , TaO_x , WO_x , HfO_x ...). Ce caractère filamentaire rend difficilement atteignable la miniaturisation extrême, à l'échelle nanométrique.

Pour dépasser cette limitation, l'objectif de cette thèse a été d'étudier des films de Li_xCoO_2 , qui font partie d'une classe de matériaux d'intercalation utilisés dans le domaine des batteries rechargeables. Il s'agissait notamment d'approfondir l'étude des phénomènes de commutation de résistance récemment observés sur des films de Li_xCoO_2 , afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués, et commencer à examiner l'applicabilité potentielle de ces films aux mémoires Re-RAM.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé des films de Li_xCoO_2 déposés sur plusieurs types d'électrodes inférieures conductrices: silicium dopé, platine et or, et sur substrat isolant (saphir). Sur substrat de silicium, les films deviennent conducteurs et modifiables en surface par pointe CP-AFM, après une phase de recuit à haute température, dont une plage optimale a été déterminée. Dans de telles conditions, la commutation de résistance dans la configuration MIM est bien observée et reproductible. Sur d'autres types de substrats conducteurs (Au, Pt), les films sont modifiables par une pointe CP-AFM, mais aucune commutation n'est observée dans la configuration MIM, ce qui confirme le fait que la nature des substrats joue un rôle primordial dans le phénomène de commutation.

Puis, mes travaux se sont concentrés sur la recherche des mécanismes électrochimiques à l'origine des modifications dans les deux configurations suivantes : contact nanométrique pointe AFM conductrice/film, et contact micrométrique électrode/film/électrode. Dans la première configuration, nous avons pu déterminer que l'oxydo-réduction du cobalt des films de Li_xCoO_2 est couplée à la réaction électrochimique complémentaire de l'eau du ménisque, à l'interface pointe/surface. Dans la deuxième configuration, nous avons émis l'hypothèse que l'oxydo-réduction du cobalt est couplée à la réaction du lithium dans l'électrode inférieure en Si -formant ainsi une pile-. Cette hypothèse

a été validée par plusieurs résultats : apparition d'une force électromotrice, et existence d'une couche de SiO_2 à l'interface film/Si, dont l'épaisseur a une influence capitale sur la commutation.

Enfin, nous avons exposé plusieurs résultats préliminaires prometteurs, relatifs à l'applicabilité potentielle de ces films aux mémoires Re-RAM : en particulier, la stabilité des informations à haute température est très bonne, et de premiers essais de miniaturisation à l'échelle submicronique ($0.5\ \mu\text{m}$) ont montré un comportement de commutation qui conserve un rapport $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ élevé (10^4). De premiers résultats ont également montré la modulation de la conductance des cellules MIM par impulsions de tension, ainsi que l'effet important de la fréquence de ces impulsions : ce type d'émulation de synapses artificielles permet donc aussi d'envisager une applicabilité potentielle dans le domaine des circuits neuromorphiques.

Dans les perspectives prochaines, les investigations actuelles seront à poursuivre, afin de pouvoir examiner au mieux l'applicabilité potentielle des films de Li_xCoO_2 aux mémoires et circuits neuromorphiques. Pour cela, il pourra être envisagé d'étudier de manière précise l'influence de l'élaboration (épaisseur des films, stœchiométrie, orientation des films, ...), des traitements post-élaboration (durée et pression de recuit, ...), et de la miniaturisation (cellules de taille $<500\ \text{nm}$), sur la cinétique de commutation, l'endurance et le rapport $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$. A moyen terme, les recherches envisagées ne sont pas limitatives, et pourront par exemple porter sur l'étude de différents types d'électrodes inférieures adaptées, ou encore sur l'étude d'autres types de films appartenant à la classe des matériaux d'intercalation.